

Struktur, Morphologie und thermische Reaktivität von einkristallinen Nickel-Ethylendiamin-Tetracyanoplatinaten

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Philosophischen Doktorwürde
vorgelegt der
Philosophischen Fakultät II
der Universität Zürich

von
BENJAMIN SOLLBERGER
von Wynigen (BE)

Begutachtet von Herrn Prof. Dr. H.R. Oswald

Zürich 1986
Zentralstelle der Studentenschaft

Struktur, Morphologie und thermische Reaktivität von einkristallinen Nickel-Ethylendiamin-Tetracyanoplatinaten

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Philosophischen Doktorwürde
vorgelegt der
Philosophischen Fakultät II
der Universität Zürich

von
BENJAMIN SOLLBERGER
von Wynigen (BE)

Begutachtet von Herrn Prof. Dr. H.R. Oswald

Zürich 1986
Zentralstelle der Studentenschaft



Digitized by the Internet Archive
in 2026

A mon père

Herrn Prof. Dr. H.R. Oswald möchte ich für die Ermöglichung und Leitung vorliegender Dissertation meinen aufrichtigen Dank aussprechen.

Herrn Dr. A. Reller bin ich für Hilfe im Verlaufe der Arbeit und Durchsicht des Manuskripts zu Dank verpflichtet.

Ein spezieller Dank geht an Frau A. Scherrer für die prompte Erledigung der fotografischen Arbeiten und an Herrn A. Portmann für seine Geduld und Ausdauer bei der Anfertigung der zahlreichen rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen.

Allen Kolleginnen und Kollegen, die nicht nur auf fachliche, sondern vor allem freundschaftliche Art und Weise zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, sei hiermit herzlich gedankt.

INHALTSVERZEICHNIS

1. EINLEITUNG	11
1.1. Festkörperchemie	11
1.2. Historische Entwicklung	12
1.3. Problemstellung und Systemwahl	16
2. THEORETISCHE ASPEKTE	19
2.1. Definitionen und Begriffe	19
2.1.1. Festkörperreaktion	19
2.1.2. Topochemie	19
2.1.3. Topotaxie	20
2.2. Thermische Zersetzung	21
2.2.1. Allgemeine Ueberlegungen zum Mechanismus	21
2.2.2. Struktur und Morphologie im festen Zustand	22
2.2.3. Methodisches Vorgehen	23
3. DARSTELLUNG DER VERBINDUNGEN	27
3.1. Definition zur Nomenklatur	27
3.2. Triethylendiaminnickeltetracyanoplatinatmonohydrat	27
3.3. Triethylendiaminnickeltetracyanoplatinat	27
3.4. Diethylendiaminnickeltetracyanoplatinat	28
3.5. Ethylendiaminnickeltetracyanoplatinat	28
3.6. Nickeltetracyanoplatinat	29
3.7. Mikroanalyse	30
4. STRUKTURELLE UNTERSUCHUNGEN	31
4.1. Apparatives und Experimentelles	31
4.1.1. Pulverröntgenografie	31
4.1.2. Einkristallröntgenografie	32
4.2. Pulverdaten	34
4.2.1. Pulveraufnahmen	34
4.2.2. Indizierte Pulverdiagramme	35
4.2.3. Kristalldaten	40
4.3. Einkristalldaten	41
4.3.1. Kristallstrukturdaten von $\text{Ni(en)}_3\text{Pt(CN)}_4 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$	41
4.3.2. Kristallstrukturdaten von $\text{Ni(en)}_3\text{Pt(CN)}_4$	46

4.3.3.	Kristallstrukturdaten von $\text{Ni(en)}_2\text{Pt(CN)}_4$	51
4.3.4.	Kristallstrukturdaten von $\text{Ni(en)}_1\text{Pt(CN)}_4$	55
4.4.	Diskussion und Literaturvergleich der Strukturen	59
4.4.1.	$\text{Ni(en)}_3\text{Pt(CN)}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	59
4.4.2.	$\text{Ni(en)}_3\text{Pt(CN)}_4$	60
4.4.3.	$\text{Ni(en)}_2\text{Pt(CN)}_4$	60
4.4.4.	$\text{Ni(en)}_1\text{Pt(CN)}_4$	61
4.4.5.	Gemeinsame und vergleichende Kriterien	61
5.	UNTERSUCHUNGEN DER THERMISCHEN ZERSETZUNGSREAKTIONEN	66
5.1.	Apparatives und Experimentelles	66
5.1.1.	Thermoanalyse	66
5.1.2.	Heizröntgen	67
5.1.3.	Elektronenmikroskopie	67
5.1.4.	Lichtmikroskopie	67
5.2.	Thermoanalytische Untersuchungen	68
5.2.1.	Thermogravimetrische Messungen	68
5.2.2.	DSC - Messungen	76
5.3.	Guinier-Lenné-Aufnahmen	80
5.4.	TG / MS - Untersuchungen	88
5.5.	Morphologische Untersuchungen	98
5.5.1.	Dehydrationsstufe	98
5.5.2.	Abgabe des ersten Ethylendiamins	100
5.5.3.	Pseudomorphologie	102
5.5.4.	Abgabe des zweiten Ethylendiamins	104
5.5.5.	Abgabe des dritten Ethylendiamins	106
6.	AUSBLICK UND ZUSAMMENFASSUNG	109
6.1.	Ausblick	109
6.2.	Zusammenfassung	111
7.	LITERATURVERZEICHNIS	117

1. EINLEITUNG

1.1. Festkörperchemie

Zwei Beweggründe haben seit jeher das Interesse an der Festkörperchemie geprägt. Es sind dies die verhältnismässig junge, rein wissenschaftlich-elementar ausgerichtete Theorie, die bestrebt ist, in erster Linie den Ursachen auf den Grund zu gehen, und die bedeutend ältere, mehr wirtschaftlich-technisch orientierte Praxis, die vor allem Wert auf die Wirkung legt.

Die Forschung befasst sich vorab mit der Herleitung der theoretischen Grundlagen. Im Vordergrund steht das Verständnis der Festkörperreaktion aus den substanzspezifischen Gegebenheiten wie Zusammensetzung, Struktur und Morphologie, und den umgebenden äusseren Bedingungen wie z.B. Druck, Temperatur, Atmosphäre. Ziel ist die Reaktivität fester Stoffe derart zu begreifen, dass sie unter bekannten Umständen vorhersehbar, durch den Einsatz entsprechender Mittel lenkbar und zur gezielten Darstellung von Stoffen mit spezifischen Eigenschaften bestimmbar wird.

Die Materialwissenschaft vertritt fast ausschliesslich die Belange der technisch-technologischen Produktion und Applikation von Festkörpern. Ihre Bestrebungen gehen dahin, durch gezielt-empirischen Einsatz von Materialforschung und -prüfung angezeigte Systeme und/oder Verfahren zu optimieren. In erster Linie gesucht sind feste Stoffe mit extremen Qualitäten, u.a. breiter thermischer und mechanischer Beständigkeit, geringer Korrosionsanfälligkeit, hoher und selektiver katalytischer Aktivität, und befriedigenden Fabrikationsbedingungen, d.h. die einfach, günstig und technisch realisierbar sind. Die Ursachen der Reaktivität bzw. Stabilität der festen Materialien sind insofern von Interesse, als sie zur Erreichung der gewünschten Eigenschaften dienen können und die Herstellung bzw. Anwendung des spezifischen Feststoffes in irgendeiner Form planen, bestimmen oder auch nur vereinfachen lassen.

Es ist unbestritten, dass die Anwendung von Festkörpern der Grundlagenforschung Anregungen vermittelt hat und umgekehrt. Dies geht auch aus den zum Teil übereinstimmenden Zielsetzungen hervor.

1.2. Historische Entwicklung

Wenn auch die technische Anwendung von festkörperchemischen Prozessen, wie das Brennen von Kalk, Keramik oder Ton, seit Jahrtausenden ihren festen Platz gefunden hat, ist doch ihre Erforschung lange Zeit unterlassen und erst im letzten und vor allem in diesem Jahrhundert begründet worden. Der entscheidende Grund lag wohl darin, dass die nach klassischer Einteilung der Materie festen Stoffen implizierte Tragheit einer Reaktionsbeteiligung widerspricht und eine Reaktivität im festen Zustand die Vorstellungskraft damaliger Zeit schlicht überstieg. "Corpora non agunt nisi fluida" so ein Aristoteles zugeschriebenes Dogma [1], verkörperte diese Haltung in Bezug auf die Anerkennung von Festkörperreaktionen sprichwörtlich und zeitgerecht, auch wenn es in seiner ursprünglichen Fassung milder lautete: "Ta hygra meikta malista ton somaton", also etwa: "Es sind vor allem die flüssigen Stoffe, die reagieren" [2].

1820 berichtete Faraday [3] erstmals über Beobachtungen diffusionsähnlicher Vorgänge von Edelmetallen in Stahl, ohne diese aber als solche erkannt zu haben, und noch im gleichen Jahrhundert liessen erste eingehende Arbeiten an festen Salzen von Bariumsulfat und Soda Spring [4,5] Materietransport im Festkörper, wenn auch experimentell noch nicht stichhaltig nachweisen [2], so doch in den Bereich des Möglichen rücken. Die erste planmässige Untersuchung jedoch soll von Roberts-Austen [6,7] aus dem Jahre 1900 stammen und auf dem glücklichen Umstand beruhen, dass er mit der Diffusion von Gold in Blei auf ein Beispiel hoher Teilchenbeweglichkeit gestossen war [2]. Interpretationsversuche blieben allerdings in den Vorstellungen jener Zeit befangen und äusserten sich in Erklärungsversuchen, die Reaktionsfähigkeit fester Körper durch partielle Verflüssigung der Reaktionszone oder Transport über die Gasphase zu umgehen. So postulierte beispielsweise Cobb [8] zur Deutung der Vorgänge bei der Festkörperreaktion zwischen Aluminiumoxid und Gips einen "quasi-vaporous film" als notwendige Voraussetzung. In der Folge konnte aber Hedvall anhand zahlreicher Arbeiten [9,10,11,12] zeigen, dass Umsetzungen fester Stoffe eine allgemeine Erscheinung darstellen und zudem oft bei erstaunlich tiefen Temperaturen ablaufen.

1920 gelang es Tammann [13] erstmals, den Antransport einer der Ausgangsstoffe durch die Produktphase als geschwindigkeitsbestimmend mit parabolischem Zeitgesetz nachzuweisen, und er legte damit, zusammen mit weiteren Autoren wie Braune [14], Jander [15] und Fischbeck [16], den Grundstein der Festkörperkinetik. Der eigentliche Diffusionsvorgang, der Antransport der Reaktionspartner durch die Produktschicht zur Reaktionszone, blieb aber nach wie vor verschlossen. Es mag symptomatisch für die Situation sein, dass auch damals noch die Reaktion im festen Zustand durch Balarew prinzipielle Ablehnung fand [17].

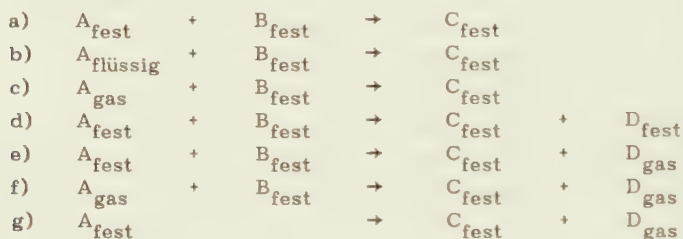
Doch die vorantreibenden Kräfte liessen sich aber nicht mehr aufhalten und manifestierten sich in umfangreichen und grundlegenden Arbeiten von Tammann [20,21], Hedvall [22,23,24,25], Jander [26,27,28] und Hüttig [29,30,31], die damit eine breite und wegweisende Anerkennung und Entwicklung der Festkörperchemie einleiten konnten.

Praktisch gleichzeitig war es Frenkel [32], Jost [33], Wagner [34,35,36,37,38,39,40] und Schottky [41,42] vorbehalten, den Schlüssel zur langgesuchten Interpretation der Festkörperreaktionen auf atomistischer Ebene in Form der sogenannten Fehlordnungstheorie zu geben. Endlich liess sich der festkörperchemisch vorausgesetzte und experimentell beobachtete Materietransport auch theoretisch befriedigend deuten.

Nachzutragen bleiben die im Vorfeld wichtigen, methodischen Arbeiten von DeHevesy et al. [43,44], die erstmals die Methode der Isotopendiffusion zur Ermittlung von Diffusionskoeffizienten anwandten und diejenigen von Tubandt et al. [45], die die Ueberführungsmethode zur Bestimmung der Ueberführungszahl von Ionen im Festkörper einführten.

Damit waren die Voraussetzungen für einen enormen Aufschwung auf den Gebieten der Festkörperchemie und -physik geschaffen, umso mehr als auch technische und wirtschaftliche Interessen an Festkörpersynthesen und -reaktionen zunehmend an Bedeutung gewannen. Neben der weiteren Ausdehnung u.a. auf nichtstöchiometrische Systeme durch Wadsley [46] und Rabenau [47] und Vervollständigung z.B. der thermodynamischen Modellvorstellung durch Schmalzried [51,52] sowohl in chemischer wie theoretischer Hinsicht, wurde in neuerer Zeit der rasch wachsenden Zahl von

Systemen und Resultaten mit Veröffentlichungen zusammenfassender und klassifizierender Art Rechnung getragen. Nach der vor allem durch einen ausgezeichneten, geschichtlichen Rück- und Ueberblick bestechenden Arbeit Hedvall's [2] gilt es insbesondere die festkörperchemisch relevante Monografie von Hauffe [48] zu erwähnen. Darin sind folgende Typen bekannter Festkörperreaktionen behandelt:



Womit der in vorliegender Arbeit im Zentrum stehende Reaktionstyp als letzter Fall g) bereits Erwähnung findet. Im weiteren Verlauf der Entwicklung gilt es im Zusammenhang der thermischen Zersetzungsreaktionen von festen Stoffen besonders auf die wichtigen Arbeiten von Young [49] sowie Bamford und Tipper [50] hinzuweisen.

Einer Klassifizierung ganz anderer Art bedient sich dagegen Schmalzried [51,52], indem er seinem Arbeitsgebiet entsprechend nach thermodynamischen Kriterien in

- 1) homogene Reaktionen,
- 2) inhomogene einphasige Systeme und
- 3) heterogene Reaktionen

unterteilt.

Als zukunftsweisend und die neueste Entwicklung teilweise vorwegnehmend präsentiert sich das mehrheitlich phänomenologisch aufgebaute Buch von Boldyrev und Meyer [64]. Daneben sind eine ganze Reihe von Monografien allgemein-anorganisch und/oder struktur-chemischen Charakters hervorzuheben u.a. Wells [53], Greenwood und Earnshaw [54], aber auch katalytisch relevante und wichtige Uebersichtswerke z.B. [55,56,57,58] haben die Entwicklung wesentlich beeinflusst und vorangetrieben.

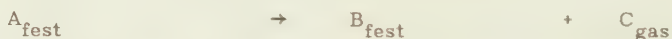
Der gegenwärtige Stand ist dadurch charakterisiert, dass die atomar ablaufenden Elementarprozesse der Festkörperreaktionen dank Fehlordnung- und Randschichttheorie [48] weitgehend interpretierbar sind und die Thermodynamik derselben im wesentlichen gleichermassen verstanden wird [51,52]. Dagegen sind die kinetischen Probleme in Ermangelung einer einheitlich anerkannten und allgemein gültigen Theorie bisher ungelöst [59,60,61,62,63]. Der Bedarf, die Kinetik von Festkörperreaktionen zu untersuchen und im Rahmen eines besseren Verständnisses der Reaktivität fester Stoffe miteinzubeziehen, ist aber durchaus ausgewiesen und angezeigt [50].

Bei den experimentell zu beklagenden Nachteilen handelt es sich in erster Linie um ungenügende oder fehlende Methoden. So sind es oft methodische Unzulänglichkeiten, die den heutigen Bestrebungen, Reaktionsmechanismen fester Stoffe bis in den atomaren Bereich aufzuklären und dabei möglichst alle Abhängigkeiten zu berücksichtigen, widerstehen und ihnen die Grenzen weisen. Es ist also von evidenter Bedeutung und zweckmässiger Notwendigkeit, die Entwicklung neuer und die Optimierung bekannter Methoden zu forcieren und voranzutreiben, um die Ermittlung zusätzlich notwendiger Daten ermöglichen zu können [65,66].

1.3. Problemstellung und Systemwahl

Trotz der Ueberzeugung, dass detaillierte Abklärungen, nicht nur katalytischer, sondern allgemein chemischer Festkörperreaktionen, bis in den atomaren Bereich unbedingt notwendig sind, wird auch in Zukunft einem grossen Teil von Vorgängen der empirische Ansatz vorbehalten bleiben.

Dies hat seine Ursache zum einen in der Vielfältigkeit und Komplexität der Vorgänge am und im Festkörper. Bereits schematisch einfache Reaktionstypen, wie



bestehen meist aus mehreren, voneinander abhängigen Einzelschritten, die gleichzeitig und/oder gestaffelt ablaufen können. Zudem besteht ein funktionaler Zusammenhang der einzelnen Teilschritte und deren Abfolge zu den äusseren Bedingungen, die wiederum für sich nicht nur aussergewöhnlich zahlreich, sondern auch schwierig zu erfassen bzw. zu definieren oder definiert zu halten sind. So ist bereits für ein und dieselbe Reaktion je nach Einfluss von aussen mit verschiedenen Mechanismen zu rechnen [67], ganz zu schweigen von wesentlich komplexeren Systemen mit mehreren Reaktionspartnern oder von den unzähligen Möglichkeiten unterschiedlicher Reaktionstypen überhaupt. Die Auslegung der Resultate und ihre Integration in einen etwas umfassenderen Rahmen, ja oft bereits ihre Reproduzierbarkeit werden dadurch erheblich erschwert.

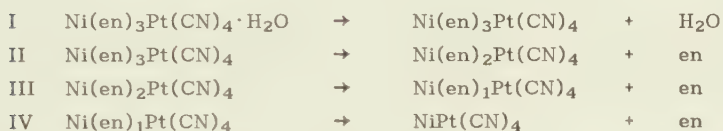
Die Wahl von eindeutig charakterisierten Systemen — mit Vorzug Einkristalle bekannter Stöchiometrie und Struktur — und die konsequente Einhaltung streng definierter bzw. kontrollierter Bedingungen ist angezeigt, um die Zahl der Variablen auf ein bestimmbares Mass zu reduzieren.

Ein weiterer Grund liegt darin, dass Reaktionsabläufe auf atomarer Ebene experimentell äusserst schwierig und im allgemeinen nur indirekt zugänglich sind. Die Interpretation der Daten wird damit extrem heikel und auch im besten Fall meist nicht eindeutig. Der wohl einzige Ausweg aus dieser Ungewissheit und Mehrdeutigkeit ist das Arbeiten mit möglichst vie-

len, unabhängigen und bevorzugt komplementären Methoden, um so den effektiven Tatbestand durch die ermittelten Indizien von mehreren Seiten einzukreisen und also den Mechanismus zu überführen.

Zersetzungsreaktionen stellen nach Phasenumwandlungen den "einfachsten" Typ von Festkörperreaktionen dar. Sie scheinen daher besonders prädestiniert für Untersuchungen prinzipieller und grundlegender Art, um Aussagen über Mechanismen von Festkörperreaktionen und Zusammenhänge zwischen Struktur und Reaktivität zu gewinnen.

Die untersuchten Systeme



zeigten sich in mehrfacher Hinsicht geeignet, um Untersuchungen im erwähnten Stil durchzuführen und versprachen eine ganze Palette interessanter und relevanter Resultate und Beiträge zum Problemkreis Struktur-Reaktivität. Zudem bilden sie eine lückenlose Abfolge von Zersetzungsreaktionen in der stöchiometrischen und thermischen Abbaureihe. Die Zwischenprodukte decken jeweils gleich zwei Reaktionen ab, einmal als Edukt und einmal als Produkt, und erweisen sich dementsprechend doppelt effektiv.

Das Ausgangsedukt und die nachfolgenden Zwischenstufen bzw. Edukte/Produkte folgender Zersetzungen liessen sich im Verlauf der Arbeit einkristallin darstellen und die Strukturen konnten in der Folge bestimmt werden. Damit war die geforderte, eindeutige Charakterisierung der beteiligten festen Phasen gewährleistet. Die Regel vertritt als einzige Ausnahme das letzte, aminfreie Produkt, dessen Schwerlöslichkeit die Zucht genügend grosser Einkristalle vereitelt hat.

Die vertretenen Strukturtypen machen einen weiteren Pluspunkt aus. Sind doch bis auf den zweidimensionalen Fall (Schichten) alle vorhanden, wobei das Hydrat in Anbetracht der Packungsart der Komplexionen und

der Zersetzungsmorphologie quasi stellvertretend als pseudozweidimensionaler Fall gelten kann. Dies lässt Aussagen prinzipieller Art bezüglich Einflüssen von Struktur auf Stabilität bzw. Reaktivität einerseits und Struktur auf Mechanismus und Morphologie andererseits erwarten.

2. THEORETISCHE ASPEKTE

2.1. Definitionen und Begriffe

2.1.1. Festkörperreaktion

"Unter einer Reaktion im festen Zustand oder einer Festkörperreaktion im engeren Sinne versteht man die Umsetzung einer (bzw. mehrerer) festen Phase A mit einer (bzw. mehreren) festen Phase B zu einem festen Reaktionsprodukt. A und B können Elemente oder Verbindungen sein."

In dieser Definition der Festkörperreaktion von Schmalzried [68] aus dem Jahr 1965 wird die thermische Zersetzung nicht als Festkörperreaktion im engeren Sinn anerkannt. Hingegen wird sie in der neueren revidierten Version aus dem Jahre 1971 desselben Autors [51] als solche akzeptiert:

"Eine Festkörperreaktion im klassischen Sinn liegt vor, wenn in kristallinen Phasen lokaler Materietransport beobachtet wird. Diese Festlegung bedeutet nicht, dass gasförmige oder flüssige Phasen an Festkörperreaktionen nicht beteiligt sein dürfen, sie bedeutet jedoch, dass dann das Reaktionsprodukt als feste Phase entsteht."

2.1.2. Topochemie

Erstmals vorgeschlagen 1919 von Kohlschütter [69] lautet seine Definition folgendermassen:

"Bei all diesen Bildungsreaktionen kommt offenbar als bindendes Moment ein gemeinsames Prinzip zur Auswirkung. Dieses liegt darin, dass die Vorgänge im Gegensatz zu solchen zwischen gasförmigen oder gelösten Stoffen sich auf einem engen Raum abspielen, und dies soll herausgehoben werden, wenn Reaktionen der hier ins Auge gefassten Art als "topochemische" bezeichnet werden und ihr gemeinsames Merkmal darin gesehen wird, dass Verlauf und Ergebnis durch die örtliche Festlegung des chemischen Prozesses bestimmt wird."

2.1.3. Topotaxie

In Anlehnung an Gorter von Lotgering [70] eingeführt, war der Begriff stetem Wandel und Widerspruch unterworfen, bis 1976 Oswald und Günter [65,73] die heute gültig Definition ausarbeiteten:

"Eine chemische Reaktion oder Festkörperumwandlung verlaufen topotaktisch, falls

- das feste Produkt in einer (oder in mehreren kristallografisch gleichwertigen) definierten Orientierung(en) zum festen Edukt entsteht, und
- sie das gesamte Volumen des Eduktkristalls durchdringen kann."

Die Definition legt eine Klassifizierung nach der Dimensionalität erhaltener Strukturelemente nahe. Es existieren vier Möglichkeiten der Konservierung, die sich mit den korrespondierenden Strukturtypen bildhaft interpretieren lassen. Der Erhaltung dreidimensionaler Einheiten liegt ein rigides Gitter oder eine dichteste Packung zugrunde, zweidimensionalen ein Schichtgitter und eindimensionalen unendlich lange Ketten. Der nulldimensionale Fall entspricht isolierten Einheiten mit geringer Ausdehnung wie z.B. Koordinationspolyeder und äussert sich normalerweise in keiner beobachtbaren Topotaxie.

Der Grund für die Konservierung von Strukturelementen ist energetischer Natur und lässt sich qualitativ aus der Minimalisierungstendenz von Bindungsbrüchen und Diffusionswegen begründen.

Wichtig ist festzuhalten, dass es sich bei der Topotaxie um rein phänomenologische, d.h. experimentell zugängliche und feststellbare Orientierungsbeziehungen handelt, und ihre Beobachtung allein (für sich betrachtet) noch keine triftigen Schlüsse in Bezug auf den effektiven atomaren Reaktionsmechanismus zulässt.

Im allgemeinen wird bei topotaktisch-verlaufenden Reaktionen die Ausbildung mehr oder weniger perfekter Produkt-Pseudomorphosen nach den entsprechenden Eduktkristallen beobachtet.

2.2. Thermische Zersetzung

2.2.1. Allgemeine Ueberlegungen zum Mechanismus

Obschon die thermische Zersetzungsreaktion vom Typ her eine einfache Festkörperreaktion vertritt, ist ihr Mechanismus bereits äusserst vielfältigen und komplexen Abhängigkeiten unterworfen. Allein schon der globale Mechanismus im Sinn eines reinen vorher-nacher Vergleichs von Edukt und Produkt bringt eine ganze Reihe voneinander abhängiger Veränderungen ins Spiel. Zusammensetzung, Struktur, Morphologie, Energie und zahlreiche äussere Einflüsse bestimmen durch ihre individuellen, aber stark koordinierten Beiträge das Gesamtbild des globalen Mechanismus. Dieser lässt sich theoretisch aus der Summe der einzelnen Teilmechanismen zusammengesetzt betrachten und umgekehrt zwecks besserer Aufklärung und Erfassung in dieselben unterteilen und auflösen.

Globale Betrachtungen im obigen Sinn genügen aber einer differenzierteren Auffassung vom Verständnis der Reaktionsvorgänge bei weitem nicht, können sie doch den totalen Mechanismus kaum hinreichend erklären. Sie sagen nichts über den örtlichen und zeitlichen Verlauf der Reaktion aus. Erst die bevorzugt simultane und/oder zumindest stichprobenartige Auflösung (Momentaufnahme) aller einzelnen Teilmechanismen erlaubt die detaillierte und umfassende Abklärung eines kinetisch-mechanistisch konsistenten und physikalisch sinnvollen Totalmechanismus. Es gilt, die den Mechanismus bestimmenden Veränderungen zu lokalisieren, ihren Verlauf quantitativ und zeitlich aufzulösen und die Fakten konsistent zu korrelieren, um so den Reaktionsvorgang als Bewegung zu begreifen und festzuhalten.

Nicht genug damit bleibt keinesfalls ausser Acht zu lassen, dass weitere, bisher vernachlässigte oder als konstant betrachtete Faktoren durchaus entscheidend und mitbestimmend eingreifen und den Reaktionsablauf mitprägen können. So müssen gegebenenfalls Druck und Temperatur, aber auch atmosphärische Bedingungen, spätestens mit ihrem reaktiven Eingreifen, miteinbezogen und ihrer Beteiligung vollumfänglich Rechnung getragen werden.

2.2.2. Struktur und Morphologie im festen Zustand

Festkörperreaktionen unterscheiden sich grundsätzlich von Reaktionen im flüssigen oder gasförmigen Zustand. Bedingt durch inhärente strukturelle Wechselwirkungen und Inhomogenitäten kommt im Festkörper der lokalen räumlichen Anordnung eine wesentliche, wenn nicht die dominierende Bedeutung zu. Ausdruck solch festkörperspezifischer Gegebenheiten bilden bevorzugte Lokalisation des Reaktionsbeginns, gerichtete Ausbreitung der Reaktionszone innerhalb des Eduktes und Separierung vorhandener Reaktionspartner und/oder Vergrösserung der Diffusionswege der flüchtigen Komponente durch die Produktphase.

Allein schon die Oberflächen, die einen Festkörper begrenzen, stellen Inhomogenitäten dar, wie sie für Reaktionen in homogener Lösung oder Gasphase unbekannt sind. Sowohl Punktdefekte, Korngrenzen und Versetzungen, alles übliche Kristallbaufehler des Realkristalls, als auch morphologische Unregelmässigkeiten wie Poren, Risse und Hohlräume stellen Zentren inhomogenen Charakters dar. Sie sind energetisch begünstigt und bilden bevorzugte Ausgangspunkte der Reaktion. Zur vollständigen Interpretation eines Reaktionsverlaufs, insbesondere dessen Beginns (Keimbildung), ist die Erkennung und Lokalisation derartiger reaktiver Zentren Voraussetzung. In diesem Zusammenhang sind Arbeiten von Kohlschütter [69] und Feitknecht [74] zum Begriff Topochemie und aus neuerer Zeit zur Autolokalisation nach Boldyrev et al. [75] von Bedeutung.

Ausgehend von der Vorstellung, dass ein Festkörper aus Atomen mit streng definierten und fixierten Lagen besteht, ist es offensichtlich, dass während einer Reaktion Atome ihre Position ändern, im Falle einer thermischen Zersetzung gar verlassen müssen, um sich schliesslich neu zu formieren und in den ebenso definierten und fixen Lagen des Produktes wieder zu verharren. Dass sie sich dabei starken gegenseitigen Wechselwirkungen strukturell-kooperativer Art unterordnen müssen und die ablaufenden Prozesse vom alles umspannenden Gitter geprägt werden, scheint sich von selbst zu verstehen. Die Mechanismen dieser Vorgänge sind, ganz im Gegensatz eben zu homogenen Systemen wie Gase oder Flüssigkeiten, in hohem Masse von der Realstruktur des Eduktes und seiner Vorgeschichte (Gedächtnis der Materie) als auch der Produkte abhängig.

Insbesondere ist der strukturelle Mechanismus einer Zersetzungsreaktion von Struktur und Habitus des Eduktes sowie des präferentiell gebildeten Produktes geprägt. Für eingehendere Beschreibung des Phänomens der Topotaxie sei auf die Literatur [65,70,71,72,73] verwiesen.

2.2.3. Methodisches Vorgehen

Zum Verständnis einer thermischen Zersetzungsreaktion, das haben die vorausgegangenen theoretischen Erörterungen gezeigt, bedarf es vorerst der Ermittlung der globalen Aenderungen zwischen Edukt und Produkt. Im folgenden meist schwierigeren Schritt gilt es, die lokalen Vorgänge zu eruieren und in ihrem chronologischen Ablauf zu verfolgen. Das Ziel ist schliesslich, die erarbeiteten Daten konsistent, physikalisch und chemisch sinnvoll zu korrelieren und interpretieren.

Zur experimentellen Erfassung reaktionsspezifischer Parameter steht ein breites, qualitativ bis quantitativ taugliches, bezüglich endgültiger Vollständigkeit aber immer noch ungenügendes Arsenal an hochstehenden Untersuchungsmethoden zur Verfügung. Besonderes Augenmerk gilt es in diesem Zusammenhang der gezielten Wahl der Systeme und dem effizienten Einsatz der Methoden zu schenken.

Zum Nachweis von Aenderungen der Zusammensetzung bedarf es analytischer und/oder identifizierender Methoden wie Mikroanalyse, Pulverröntgen, Thermogravimetrie und Massenspektrometrie (flüchtiges Produkt) und gegebenenfalls geeignete Kombinationen davon.

Die evident starke Abhängigkeit thermischer Zersetzungsvorgänge fester Phasen von deren Struktur und Morphologie eröffnet nun in umgekehrter Richtung die Möglichkeit, den strukturellen und/oder morphologischen Reaktionsmechanismus aus Edukt-Produkt-Vergleichen abzuleiten. Hierzu sind röntgenografische Strukturaufklärungen und rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen beider beteiligter, fester Phasen (Edukt und Produkt) unumgänglich. In besonderen Fällen lässt sich der strukturelle Mechanismus anhand topotaktisch nachgewiesener Orientierungsbeziehungen (aus Einkristallaufnahmen) belegen.

Aussagen über energetische Gesamtinhalte der Zersetzung erlauben DSC und DTA Messungen. Ihre physikalisch-chemische Zuordnung (Bindungsbruch/-bildung, Ad-/Desorption, Verdampfungs- Kondensationsphänomene, Einbezug teilweiser Rückreaktion und vieles mehr) bleibt vorläufig meist ungelöst. Sind doch diese Vorgänge derart ineinander verflochten und gegenseitigen Wechselwirkungen unterworfen, dass bislang keiner Methode diese Auflösung eindeutig und vollständig zu bewerkstelligen, Erfolg beschieden war. Trotzdem lassen sich in speziell geeigneten und einfachen Fällen durchaus Zuordnungen und Erklärungen von Enthalpiewerten mit physikalischer Bedeutung vollziehen [63,76,77].

Vergleichende und aufklärende Untersuchungen der Struktur-Morphologie-Beziehung können Zusammenhänge zwischen mikroskopischem (atomarem) und makroskopischem (beobachtbarem) Reaktionsmechanismus aufdecken und Interpretationen bezüglich vorhandener Wechselwirkungen erlauben.

Für weitergreifende Abklärungen müssen zusätzliche Daten mittels unabhängiger Methoden mit örtlicher und zeitlicher Auflösung beigebracht werden. Quantitativ morphologische, d.h. Bestimmung von Keimwachstum und/oder Phasengrenzwanderung durch Ausmessen von licht- elektronenmikroskopischen Aufnahmen quasi-eingefrorener Reaktionsbewegungen, und quantitative thermoanalytische - chronologische Verfolgung des Reaktionsumsatzes d.h. Anzahl Ereignisse Vorgänge pro Zeit — Untersuchungen geben Aufschluss über Ort, Zahl und Zeit der Reaktionsvorgänge (Topochemie/-taxie und Kinetik) [78,79,80]. Die Methoden lassen kombiniert den Reaktionsfortschritt festlegen und dessen richtungsabhängigen Verlauf im anisotropen Reaktkristall zuordnen. Dass anisotroper Verlauf und damit so fundamentale Bedingungen wie Kristallform, -grösse und selbst -lage während des Experimentes reaktionsbestimmend werden können, belegen u.a. Arbeiten an einzelnen Einkristallen bestimmter Strukturtypen durch Reller [77,83] zwingend und deutlich.

Unterschiede von Festkörperreaktionen und Reaktionen im flüssigen oder gasförmigen Zustand sind wie bereits gezeigt von grundsätzlicher Art [81]. Die übliche, kinetisch-mechanistische Behandlung auch fester Phasen nach deren homogenen Ansätzen — homogenes Geschwindigkeitsgesetz und

Ansatz nach Arrhenius [82] — ist zwangsläufig mit systematischen Fehlern behaftet und mit gebührender Vorsicht zu behandeln, umso mehr als den ermittelten Parametern oft keine physikalisch-sinnvolle Bedeutung zugeordnet werden kann [83,84,85,86,87]. In vorliegender Arbeit wurde deshalb bewusst auf eine kinetische Auswertung und Interpretation der Mechanismen verzichtet.

3. DARSTELLUNG DER VERBINDUNGEN

3.1. Definition zur Nomenklatur

Im Folgenden wird Ethylendiamin als Trivialname und en als Abkürzung für 1,2-Diaminoethan ($\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$) verwendet.

3.2. Triethylendiaminnickeltetracyanoplatinatmonohydrat

0.237 g (1 mMol) $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (FLUKA AG, purum p.a.) und 0.377 g (1 mMol) $\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4$ (FLUKA AG, puriss.) werden in je 10 ml Wasser gelöst und zusammengegeben. Der dabei ausgefallene, hellblaue Niederschlag von hydratisiertem Nickeltetracyanoplatinat wird mit Ethylendiamin (FLUKA, puriss. p.a.) — 10 ml einer 5×10^{-4} m wässrigen Lösung (5 mMol) — wieder aufgelöst und die klare, violette Lösung bei Raumtemperatur stehen gelassen.

In ein bis zwei Tagen wachsen blassviolette, plättchenförmige Einkristalle, die isoliert, mit wenig kaltem Methanol gewaschen und getrocknet werden.

3.3. Triethylendiaminnickeltetracyanoplatinat

0.273 g (1 mMol) NiBr_2 aus entwässertem $\text{NiBr}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (FLUKA AG, purum p.a.) — 200 °C bis zur Gewichtskonstanz — und 0.377 g (1 mMol) $\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4$ (FLUKA AG, puriss.) werden in je 10 ml Methanol (FLUKA AG, puriss. p.a.) unter Rühren und leichtem Erwärmen gelöst. Vor der Vereinigung wird zur ersten Lösung die zweifach-äquivalente Menge Ethylendiamin (FLUKA AG, puriss. p.a.) — 12 ml einer 5×10^{-4} m methanolischen Lösung (6 mMol) — zugegeben, so dass eine klare, violette Lösung entsteht.

Nach einem Tag bei Raumtemperatur kristallisiert die Verbindung als violette, vielblättrige Einkristalle, die abfiltriert, mit wenig kaltem Ethanol gewaschen und getrocknet werden.

3.4. Diethylendiaminnickeltetracyanoplatinat

0.273 g (1 mMol) $\text{NiBr}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (FLUKA AG, purum p.a.) wird im Ofen bei 200 °C bis zur Gewichtskonstanz entwässert und in 10 ml Methanol (FLUKA AG puriss p.a.) unter leichtem Erwärmen und Rühren gelöst. 0.135 g (2.25 mMol) Aethylendiamin (FLUKA AG, puriss. p.a.) und 0.377 g (1 mMol) $\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4$ (FLUKA AG, puriss.) ebenfalls in je 10 ml Methanol gelöst, werden nacheinander zugegeben. Die dabei entstandene Fällung wird mit konzentriertem Ammoniak gerade wieder aufgelöst und die klare, blau-violette Lösung über konzentrierter Schwefelsäure bei 60 °C zur Kristallisation stehen gelassen.

Ueber Nacht wachsen violette, im Querschnitt sechseckige Nadeln, die isoliert, mit Methanol gewaschen und trocken gesaugt werden.

3.5. Ethylendiaminnickeltetracyanoplatinat

0.237 g (1 mMol) $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (FLUKA AG, purum p.a.), 0.377 g (1 mMol) $\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4$ (FLUKA AG, puriss.) und 0.060 g (1 mMol) Aethylen-diamin (FLUKA AG, puriss. p.a.) werden in 30 ml eines 1 : 1 Gemisches aus Wasser und Methanol vorgelegt. Der hellblaue Niederschlag des hydratisierten Nickeltetracyanoplatinats wird unter leichtem Erwärmen durch Zugabe einiger Pipetten konzentrierten Ammoniaks gut aufgelöst und es entsteht eine klare, blaue Lösung.

Der komplexbildende Ammoniak wird nun über konzentrierter Schwefelsäure bei 85 °C langsam wieder entzogen, so dass innerhalb einiger Tage tiefblaues Ethylendiaminnickeltetracyanoplatinat in Form von, in ihrem Querschnitt rhombisch wirkenden, zum Teil geraden, zum Teil sich verzweigenden Nadeln in Büscheln wächst.

Oft ist es angezeigt, nach obigem Verfahren ein bis zweimal umzukristallisieren, um die gewünschte Qualität und Grösse der Einkristalle zu erhalten.

3.6. Nickeltetracyanoplatinat

Infolge der extremen Schwerlöslichkeit der Verbindung zeigte, im Bestreben Einkristalle zu erhalten, bisher keine Methode Erfolg.

Mikrokristallines Produkt lässt sich aus der thermischen Zersetzung von Ethylendiaminnickeltetracyanoplatinat darstellen. Diese muss aber unter Sauerstoffausschluss vorgenommen werden, da sonst die Oxidation zu Nickeloxid und Platin zum Teil explosionsartig und vor Beendigung der Ethylendiaminzerersetzung — ab ca. 400 °C — einsetzt.

Die Verbindung präsentiert sich pseudomorph zum Edukt und mit dunkelroter Farbe.

3.7. Mikroanalyse

Tab. 1. Mikroanalyse

	$\text{Ni(en)}_3\text{Pt(CN)}_4 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ni(en)}_3\text{Pt(CN)}_4$	$\text{Ni(en)}_2\text{Pt(CN)}_4$	$\text{Ni(en)}_1\text{Pt(CN)}_4$
MG	556.19	538.17	478.07	417.97
%-C _{exp}	21.82	22.61	20.40	17.34
%-C _{ber}	21.60	22.32	20.10	17.24
%-H _{exp}	4.81	4.27	3.21	1.78
%-H _{ber}	4.71	4.50	3.37	1.93
%-N _{exp}	24.92	25.91	23.68	20.06
%-N _{ber}	25.18	26.03	23.44	20.11

4. STRUKTURELLE UNTERSUCHUNGEN

4.1. Apparatives und Experimentelles

4.1.1. Pulverröntgenografie

Zur Aufnahme der Pulverdiagramme diente eine Guinier-IV-Kamera FR 552 mit Johansson-Quarz-Monochromator und $\text{CuK}\alpha_1$ -Strahlung der Firma ENRAF-NONIUS, Delft/NL, zur Vermessung der Reflexlagen ein optischer Präzisionsmassstab (Genauigkeit 0.02 mm, KCl-Eichung) der Firma METTLER OPTIC AG, Greifensee/CH und zur Ermittlung der relativen Reflexintensitäten ein Doppelstrahlmikrodensitometer MK III CS der Firma JOYCE-LOEBL & Co, Gateshead/GB und ein Pulverdiffraktometer D 500 der Firma SIEMENS, Karlsruhe/D im Falle von Ethylendiaminnickeltetracyanoplatinat. Identifikation und Verifikation der Pulverdaten oder auch Kontrolle und Vergleich mit bekannten Phasen erfolgten unter Verwendung der Standardwerke JCPDS [88] und Donnay [89,90]. Gitterkonstanten wurden nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate unter Verwendung des Subprogrammes LATCON [91] aus der Programmbibliothek XRAY [92] auf der Rechenanlage CDC 6400/6500 der ETH Zürich verfeinert und die Intensitäten mit Hilfe des Programms LAZY PULVERIX [93], adaptiert und installiert auf der Rechenanlage IBM 3033 des Rechenzentrums der Universität Zürich, berechnet.

Für Pulverdiagramme von Einkristallen stand eine Gandolfi-Kamera UB 71 der Firma OFFICINA ELETTROTECNICA, Tenno/I mit $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung zur Verfügung.

Kontinuierliche Pulveraufnahmen der thermischen Zersetzungen konnten mit einer Guinier-Lenné-Kamera Y 909 der Firma ENRAF-NONIUS, Delft/NL mit deWolff-Quarz-Monochromator für $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung und im Tieftemperaturbereich mit einer Simon-Kamera FR 553 der Firma ENRAF-NONIUS, Delft/NL mit Johansson-Quarz-Monochromator für $\text{CuK}\alpha_1$ -Strahlung erfasst werden. Die Präparation erfolgte im ersten Fall auf Platinnetzchen mit 0.3 mm Maschenweite und im zweiten Fall in Quarzkapillaren von 0.3 mm Durchmesser.

4.1.2. Einkristallröntgenografie

Beugungsbilder von Einkristallen wurden, je nach Bedarf und Verfügbarkeit, auf den Weissenberg-Kameras Y 800, FR 500 und FR 550 mit CuK α -Strahlung sowie den Precession-Kameras Y 925 und RLE mit MoK α -Strahlung der Firmen ENRAF-NONIUS, Delft/NL und STOE, Darmstadt D, im letztgenannten Fall, aufgenommen.

Die Vermessung der Reflexintensitäten zur Strukturbestimmung erfolgte auf einem Vierkreisdiffraktometer CAD-4 mit Kappa-Geometrie, Graphit-Monochromator und MoK α -Strahlung, die Steuerung der Datensatzaufnahme mit Hilfe eines integrierten Steuercomputers LSI 11/02 und die Auf- und Verarbeitung der Daten mit einem Computer PDP 11 34 unter Verwendung der "Structure Determination Package"-Software SDP [94] der Firma ENRAF-NONIUS, Delft/NL.

Alle Datensammlungen wurden bei Raumtemperatur, mit MoK α -Strahlung der Wellenlänge 0.71073 Å und einem ω - 2 θ -Scan-Modus aufgenommen. Die Berechnung der Zellparameter beruhte auf 25 bezüglich Theta und Raum breit gefächerten Reflexen und die Messung der Dichten auf der Schwebemethode.

Mit einer Ausnahme, im Falle des Hydrates nämlich, wo eine numerische Korrektur möglich war, kamen empirische, auf PSI-Scans beruhende Absorptionskorrekturen zum Zuge. Der Ansatz zur Lösung der Strukturen folgte jeweils aus der Schweratommethode nach PATTERSON [95] und weitere Atomlagen aus der durch vollmatrix kleinst-quadrat Verfeinerung basierend auf F (Amplitude des Streufaktors) erhaltenen Differenz-FOURIER [96,97]. Die Wasserstoffatome wurden durchwegs berechnet, bei der Verfeinerung in ihren Lagen fixiert und ihr isotroper Temperaturfaktor auf 5.0 Å² festgesetzt. Im Zusammenhang mit der Berechnung von Temperaturparametern kamen folgende Gleichungen zur Anwendung:

$$B_{eq} = (4/3) \sum_i \sum_j \beta_{ij} (a_i \cdot a_j) \quad \text{Gl. (1)}$$

$$B_{eq} = 8 \pi^2 U_{eq} \quad \text{Gl. (2)}$$

$$T = \exp [-2 \pi^2 \sum_{ij} U_{ij} h_i h_j a_i^* a_j^*] \quad \text{Gl. (3)}$$

Reflexe mit

$$I \leq 3.0 \times \sigma(I) \quad \text{Gl. (4)}$$

wurden als unbeobachtet taxiert und die verbleibenden, beobachteten nach dem NON-POISSON'schen Schema gewichtet, indem die Summe

$$\text{SUM} = \sum w (| F_o | - | F_c |)^2 \quad \text{Gl. (5)}$$

$$\text{mit} \quad w = [\sigma^2(F_o) + p^2 F_o^2 / 4]^{-1} \quad \text{Gl. (6)}$$

$$\text{und} \quad p = 0.03 \quad \text{Gl. (7)}$$

minimalisiert wurde. Zur Berechnung des gewichteten bzw. ungewichteten Zuverlässigkeitsfaktors sowie des Fehlers einer Beobachtung mit Einheitsgewicht wurden folgende Gleichungen eingesetzt:

$$R_w = [\text{SUM} / \sum w F_o^2]^{1/2} \quad \text{Gl. (8)}$$

$$R = \sum | F_o | - | F_c | / \sum | F_o | \quad \text{Gl. (9)}$$

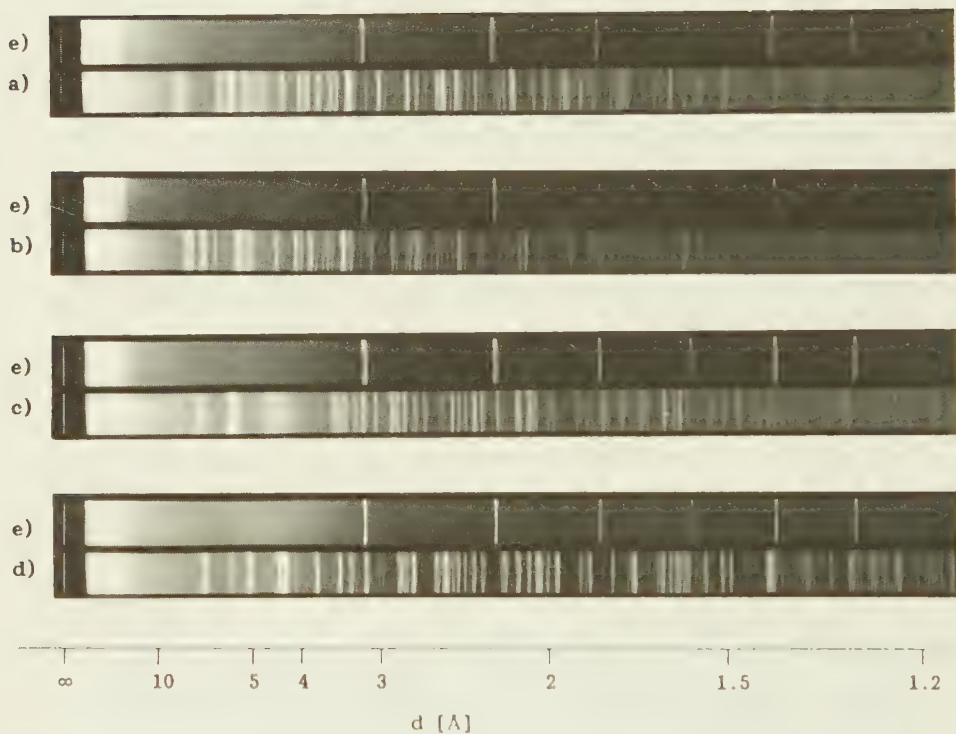
$$S = [\text{SUM} / N_o - N_v]^{1/2} \quad \text{Gl. (10)}$$

mit SUM aus Gl. (5) und N_o als Anzahl beobachteter Reflexe sowie N_v als Anzahl verfeinerter Parameter.

Zeichnungen von Stereopaaren und Koordinationsausschnitten konnten auf einem CALCOMP-Plotter Model 81 der Firma SANDERS, Anaheim/USA über das SDP-integrierte Plot-Programm ORTEP [98] ausgeführt werden. Die vom Computerprogramm SDP verwendeten atomaren Streufaktoren entsprechen denjenigen der International Tables [99], die allgemein als Referenz für physikalisch-chemische Daten wie Bindungslängen [100], aber auch zur Ueberprüfung der Symmetrie-Eigenschaften [101] dienen. Literaturrecherchen insbesondere nach strukturellen Kriterien ermöglichten auf effektive und zeitsparende Art und Weise die Programme CAMBRIDGE DATABASE [102], installiert auf der Rechananlage der ETH Zürich, und DATABASES ONLINE [103], vertrieben durch Data-Star.

4.2. Pulverdaten

4.2.1 Pulveraufnahmen

Abb. 1. Pulverröntgen Aufnahmen mit Guinier-IV-Kamera und $\text{CuK}\alpha_1$ Strahlung:

- a) $\text{Ni(en)}_3\text{Pt(CN)}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
- b) $\text{Ni(en)}_3\text{Pt(CN)}_4$
- c) $\text{Ni(en)}_2\text{Pt(CN)}_4$
- d) $\text{Ni(en)}_1\text{Pt(CN)}_4$
- e) KCl-Eichstandard

4.2.2. Indizierte Pulverdiagramme

Tab. 2. Indiziertes Pulverdiagramm von $\text{Ni(en)}_3\text{Pt(CN)}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.
CuK α_1 -Strahlung; d-Werte in [Å].

d beobachtet	I/I ₀	h	k	l	d berechnet	I/I ₀
7.910	12	2	0	0	7.904	8
7.637	15	0	2	1	7.634	12
7.367	8	2	1	0	7.357	4
5.858	30	0	0	2	5.862	30
5.479	100	2	2	1	5.491	100
5.307	<1	1	1	2	5.302	<1
5.124	<1	2	3	0	5.114	1
5.030	25	0	4	0	5.030	16
4.711	16	2	0	2	4.708	10
4.584	4	2	1	2	4.584	2
4.334	1	3	2	1	4.337	<1
4.242	19	2	4	0	4.243	8
3.956	17	4	0	0	3.952	7
3.922	9	3	0	2	3.919	4
3.850	11	2	3	2	3.853	2
		3	1	2	3.847	3
3.814	20	0	4	2	3.817	11
3.681	9	4	1	1	3.682	4
3.644	11	0	2	3	3.643	5
3.586	1	2	5	0	3.586	1
3.547	1	1	2	3	3.550	1
3.509	20	4	2	1	3.510	9
3.436	20	2	4	2	3.437	9
3.384	<1	3	3	2	3.383	<1
3.310	30	2	2	3	3.308	7
3.280	25	4	0	2	3.277	13
3.251	<1	1	5	2	3.247	<1
3.239	<1	4	1	2	3.234	<1
3.227	3	0	6	1	3.224	2
3.163	1	1	6	1	3.159	<1
3.111	4	4	4	0	3.108	2
3.090	<1	3	4	2	3.091	<1
		2	6	0	3.087	<1
		0	4	3	3.086	<1
3.059	<1	2	5	2	3.059	4
3.031	<1	1	4	3	3.029	4
2.984	25	2	6	1	2.985	13
2.943	2	4	3	2	2.944	<1
2.933	2	0	0	4	2.931	1
2.880	<1	1	0	4	2.882	<1
2.853	<1	1	1	4	2.853	<1
2.844	2	3	3	3	2.843	<1
2.809	1	3	5	2	2.807	<1
2.780	<1	5	3	1	2.778	<1
2.757	<1	1	5	3	2.760	1
		5	1	2	2.757	<1
		4	1	3	2.753	<1
2.744	25	2	0	4	2.748	2
		4	4	2	2.746	8
		4	5	1	2.741	<1
2.678	14	4	2	3	2.678	5

d beobachtet	I/I ₀	h	k	l	d berechnet	I/I ₀
2.636	2	6	0	0	2.635	<1
2.612	3	6	1	0	2.613	2
		5	4	1	2.610	<1
2.568	1	4	3	3	2.567	1
2.543	5	0	6	3	2.545	2
		2	3	4	2.543	<1
		4	5	2	2.541	<1
		3	1	4	2.541	<1
2.531	15	0	4	4	2.532	6
2.514	12	0	8	0	2.515	4
		1	6	3	2.512	<1
2.497	18	1	4	4	2.500	<1
		4	6	1	2.498	4
2.490	20	6	2	1	2.491	6
2.451	6	2	7	2	2.453	<1
		6	3	0	2.452	2
2.422	17	2	6	3	2.422	7
2.409	10	2	4	4	2.412	3
2.403	2	6	0	2	2.403	1
2.397	6	2	8	0	2.396	1
2.386	5	5	2	3	2.388	<1
		6	1	2	2.386	1
2.353	5	4	0	4	2.354	2
2.332	2	6	4	0	2.334	1
2.311	13	0	8	2	2.311	4

Tab. 3. Indiziertes Pulverdiagramm von Ni(en)₃Pt(CN)₄.
CuK α_1 -Strahlung; d-Werte in [Å].

d beobachtet	I/I ₀	h	k	l	d berechnet	I/I ₀
7.620	25	0	2	0	7.628	14
7.429	45	0	0	2	7.442	27
7.261	70	1	0	-1	7.265	68
6.710	55	1	0	1	6.713	24
		0	1	2	6.689	13
6.550	40	1	1	-1	6.560	27
6.142	30	1	1	1	6.145	13
5.323	100	0	2	2	5.327	100
5.253	70	1	2	-1	5.261	49
5.030	100	1	2	1	5.040	87
4.906	8	1	1	2	4.900	3
4.393	50	1	0	-3	4.393	25
4.027	70	1	0	3	4.031	46
3.943	30	2	0	0	3.946	14
3.809	70	0	4	0	3.814	14
		1	2	-3	3.807	29
3.719	25	0	0	4	3.721	10
3.633	20	2	0	-2	3.633	7

d beobachtet	I/I ₀	h	k	l	d berechnet	I/I ₀
3.621	9	0	1	4	3.615	3
3.561	30	1	2	3	3.564	12
3.540	6	2	1	-2	3.534	2
3.506	25	2	2	0	3.505	11
3.482	4	2	2	-1	3.478	2
3.436	11	1	4	0	3.434	5
3.394	35	0	4	2	3.394	8
3.378	65	1	4	-1	3.377	33
3.356	40	2	0	2	3.357	11
3.346	40	2	2	1	3.349	2
		0	2	4	3.344	13
3.319	11	1	4	1	3.316	4
3.280	50	2	2	-2	3.280	24
		2	1	2	3.278	3
3.179	13	1	2	-4	3.179	4
3.119	4	2	3	0	3.118	2
3.074	30	2	2	2	3.072	13
2.880	40	1	4	-3	2.880	15
2.847	20	2	0	-4	2.846	8
2.773	20	1	4	3	2.770	9
2.744	40	2	4	0	2.743	15
2.704	30	1	0	5	2.702	8
2.692	45	1	2	-5	2.692	18
2.665	30	2	2	-4	2.666	8
		2	4	1	2.666	3
		0	4	4	2.663	9
2.630	20	3	0	-1	2.634	3
		2	4	-2	2.630	8
2.586	18	2	0	4	2.587	9
2.547	30	3	0	1	2.550	1
		1	2	5	2.547	12
2.519	17	2	4	2	2.520	9
2.494	9	3	2	-1	2.490	5
2.482	11	0	0	6	2.481	5
2.449	20	2	2	4	2.450	9
		0	1	6	2.449	1
2.420	30	3	0	-3	2.422	2
		3	2	1	2.418	17
2.405	30	0	6	2	2.406	11
2.400	20	1	6	-1	2.400	9
2.377	20	1	6	1	2.378	11
2.359	10	0	2	6	2.359	5
2.308	18	3	2	-3	2.308	9
2.297	11	1	4	-5	2.297	5
2.281	11	2	4	-4	2.281	11

Tab. 4. Indiziertes Pulverdiagramm von $\text{Ni(en)}_2\text{Pt(CN)}_4$.
CuK α_1 -Strahlung; d-Werte in [Å].

d beobachtet	I/I ₀	h	k	l	d berechnet	I/I ₀
7.015	35	0	1	1	7.004	23
6.866	17	1	0	-1	6.867	7
5.572	100	1	1	0	5.578	100
5.420	55	0	2	0	5.419	44
4.589	50	0	0	2	4.589	28
4.475	1	1	0	1	4.481	2
4.424	75	1	1	-2	4.426	50
4.251	45	1	2	-1	4.254	18
4.162	10	1	2	0	4.164	3
3.502	30	0	2	2	3.502	10
3.455	35	1	2	1	3.453	11
3.435	20	2	0	-2	3.434	5
3.406	10	2	1	-1	3.404	3
3.380	19	1	0	-3	3.379	2
3.362	30	0	3	1	3.362	11
3.253	25	2	0	0	3.253	10
3.224	12	1	1	-3	3.226	3
3.198	4	1	3	-1	3.197	1
3.157	50	1	3	0	3.158	23
3.040	35	1	1	2	3.040	11
2.945	4	0	1	3	2.944	<1
2.898	40	2	2	-2	2.900	10
		1	3	-2	2.897	7
2.868	25	1	2	-3	2.867	6
2.839	25	2	1	-3	2.839	8
2.790	35	2	2	0	2.789	13
2.709	25	0	4	0	2.710	7
2.644	25	2	1	1	2.640	8
2.545	8	2	3	-1	2.545	2
2.522	9	1	4	-1	2.520	2
2.502	4	1	4	0	2.501	<1
2.462	35	1	1	-4	2.462	9
2.425	30	2	0	-4	2.424	5
2.401	5	1	0	3	2.402	1
2.383	18	1	3	2	2.381	5
2.335	35	0	3	3	2.335	3
		0	4	2	2.333	8
2.319	9	1	4	1	2.319	3
2.295	25	0	0	4	2.294	5
2.281	9	2	3	-3	2.281	3
2.240	9	2	0	2	2.241	2
2.213	25	2	2	-4	2.213	7
2.195	8	1	2	3	2.196	2
2.175	5	2	3	1	2.174	2
2.153	2	3	2	-1	2.153	<1
2.126	30	2	4	-2	2.127	5
		3	1	0	2.126	6
2.113	30	1	4	-3	2.114	2
		0	2	4	2.113	5
2.082	20	2	4	0	2.082	6
2.070	30	1	3	-4	2.072	5
		2	2	2	2.071	4
2.057	25	1	5	0	2.056	8
2.043	16	3	1	-4	2.043	5

Tab. 5. Indiziertes Pulverdiagramm von $\text{Ni(en)}_1\text{Pt(CN)}_4$.
 $\text{CuK}\alpha_1$ -Strahlung; d-Werte in [Å].

d beobachtet	I/I ₀	h k l	d berechnet	I/I ₀
6.586	11	1 1 0	6.577	24
5.662	<1	1 1 1	5.659	2
5.556	10	0 0 2	5.553	7
5.016	17	0 2 0	5.012	26
4.573	3	0 2 1	4.568	1
4.361	25	2 0 0	4.358	31
4.242	100	1 1 2	4.243	100
4.046	3	1 2 1	4.046	1
3.719	12	0 2 2	3.720	12
3.426	9	2 0 2	3.428	7
3.286	6	2 2 0	3.289	9
3.242	2	2 1 2	3.244	<1
3.119	6	1 3 0	3.120	11
3.003	<1	1 3 1	3.004	<1
2.979	2	0 2 3	2.978	<1
2.831	10	2 2 2	2.830	13
2.792	1	3 1 0	2.790	4
2.780	6	0 0 4	2.776	3
2.720	9	1 3 2	2.720	14
2.706	1	3 1 1	2.706	<1
2.575	1	3 0 2	2.574	2
2.557	13	1 1 4	2.558	8
2.507	1	0 4 0	2.506	4
2.492	15	3 1 2	2.493	19
2.459	2	2 2 3	2.459	1
2.444	1	0 4 1	2.444	1
2.428	7	0 2 4	2.429	7
2.386	3	1 3 3	2.386	3
2.341	17	2 0 4	2.342	8
2.284	3	0 4 2	2.284	5
2.192	2	3 3 0	2.192	3
2.179	<1	4 0 0	2.179	4
2.172	5	2 4 0	2.172	3
2.120	12	2 2 4	2.121	14
2.074	7	1 3 4	2.074	6
2.039	4	3 3 2	2.039	7
2.028	2	4 0 2	2.028	2
2.023	4	2 4 2	2.023	7
1.999	2	4 2 0	1.998	4
1.968	4	3 1 4	1.968	4
1.954	2	1 5 0	1.954	4

4.2.3. Kristalldaten

Tab. 6. Kristallografische und substanzspezifische Pulverdaten

	$\text{Ni(en)}_3\text{Pt(CN)}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$		$\text{Ni(en)}_3\text{Pt(CN)}_4$	$\text{Ni(en)}_2\text{Pt(CN)}_4$	$\text{Ni(en)}_1\text{Pt(CN)}_4$
MG	556.19	538.17	478.07	417.97	
Farbe	violett	violett	blau-violett	blau	
Sym.	orthorhombisch	monoklin	monoklin	orthorhombisch	
RG	Pbca (Nr. 61)	$\text{P2}_1/\text{n}$ (Nr. 14)	$\text{P2}_1/\text{n}$ (Nr. 14)	Pben (Nr. 60)	
a [Å]	15.8087(30)	7.9290(17)	7.1936(10)	8.7158(12)	
b [Å]	20.1185(43)	15.2561(32)	10.8382(14)	10.0238(13)	
c [Å]	11.7232(26)	14.9520(28)	10.1476(12)	11.1054(18)	
β [°]		95.466(18)	115.262(10)		
Z	8	4	2	4	
V [Å ³]	3728.5(1.4)	1800.45(64)	715.50(17)	970.23(24)	
D_c [g/cm ³]	1.981	1.985	2.218	2.860	

4.3. Einkristalldaten

4.3.1. Kristallstrukturdaten von $\text{Ni(en)}_3\text{Pt(CN)}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

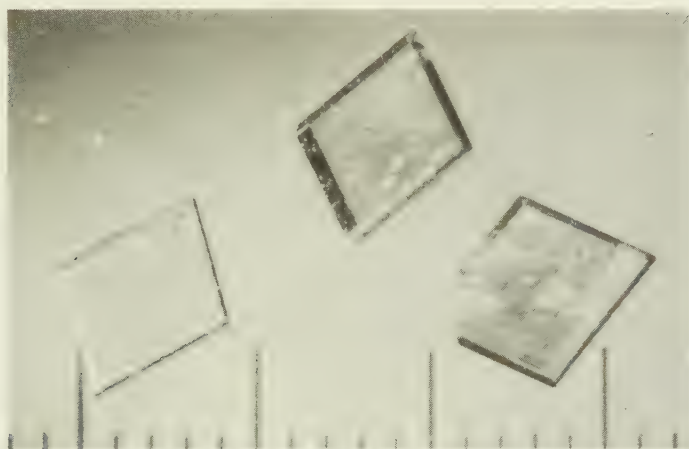


Abb. 2. Mikrofotografie von $\text{Ni(en)}_3\text{Pt(CN)}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. 1/10 mm-Skala.

Tab. 7. Strukturbestimmungsdaten von $\text{Ni(en)}_3\text{Pt(CN)}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Parameter	Angabe	Einheit
Kristallform	rhombische Plättchen	
Kristalldimensionen	$0.22 \times 0.30 \times 0.017$	mm
Reflexe für Zellparameter	25	
θ -Bereich (Zellparameter)	$8 \leq \theta \leq 14$	°
$(\sin \theta) / \lambda$ -Maximum	0.7038	Å ⁻¹
hkl-Bereich	0 0 0 - 22 28 16	
Standardreflexe	2 10 1, 0 8 0, 4 8 0, 0 8 2, 2 6 3	
Intensitätsverlust	-	
gemessene Reflexe	6028	
unabhängige Reflexe	5438	
R der gemittelten Reflexe	-	
unbeobachtete Reflexe	3659	
verfeinerte Parameter	209	
R nach Gl. (9)	3.96	%
R _w nach Gl. (8)	3.69	%
S ^w nach Gl. (10)	1.1005	
Δ / σ -Maximum	« 0.01	
Restelektronendichtemaximum	1.019	e/Å ³
Sekundärer Extinktionswert	2.82135×10^{-8}	

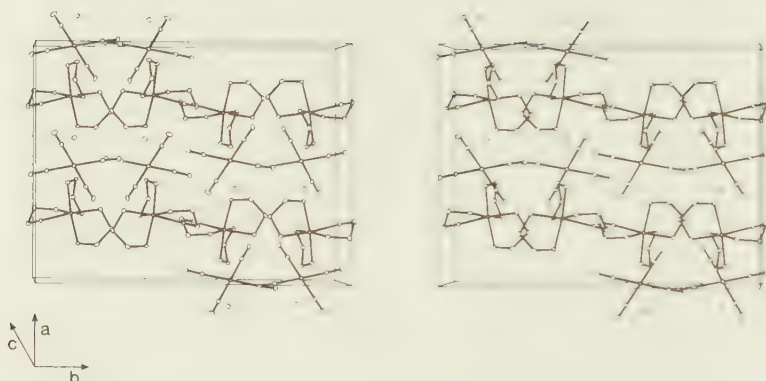


Abb. 3. Stereopaar der Elementarzelle von $\text{Ni(en)}_3\text{Pt(CN)}_4 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$.

Tab. 8. Einkristalldaten von $\text{Ni(en)}_3\text{Pt(CN)}_4 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$.

Parameter	Angabe	Einheit
Chemische Formel	$\text{Ni(en)}_3\text{Pt(CN)}_4 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$	
Molekulargewicht	556.19	
Farbe	violett	g/Mol
Kristallsystem	orthorhombisch	
Raumgruppe	Pbca (Nr. 61)	
a	15.8172(31)	Å
b	20.1351(17)	Å
c	11.7349(09)	Å
Z	8	
V	3737.3(9)	Å ³
D ^o	1.987(20)	g/cm ³
D ^c	1.977	g/cm ³
μ	85.882	cm ⁻¹
F (000)	2160	
R nach Gl. (9)	3.96	
beobachtete Reflexe	1779	

Tab. 9. Atomkoordinaten und äquivalente Temperaturfaktoren B_{eq} in [Å²] nach Gl. (1) von Ni(en)₃Pt(CN)₄·1H₂O.

Atom	x	y	z	B_{eq}
Pt	0.48594(2)	0.12468(3)	0.23680(4)	2.418(7)
Ni	0.28249(7)	0.37855(8)	0.2215(1)	2.03(3)
C(1)	0.4271(7)	0.3605(6)	0.380(1)	3.0(3)
C(2)	0.3492(8)	0.3677(7)	0.453(1)	3.4(3)
C(3)	0.2177(8)	0.2470(6)	0.153(1)	3.2(3)
C(4)	0.1510(8)	0.2946(7)	0.113(1)	3.9(3)
C(5)	0.3050(9)	0.4991(6)	0.087(1)	3.1(3)
C(6)	0.2388(8)	0.5182(6)	0.177(1)	3.1(3)
C(7)	0.5083(8)	0.2156(6)	0.169(1)	3.3(3)
C(8)	0.4631(8)	0.0377(6)	0.308(1)	3.3(3)
C(9)	0.3987(8)	0.1648(6)	0.336(1)	3.2(3)
C(10)	0.5733(8)	0.0837(6)	0.135(1)	3.3(3)
N(1)	0.4131(5)	0.3884(5)	0.2669(9)	3.4(2)
N(2)	0.2775(6)	0.3408(5)	0.3912(8)	2.2(2)
N(3)	0.3007(6)	0.2823(5)	0.1523(8)	2.5(2)
N(4)	0.1538(6)	0.3553(4)	0.1825(9)	2.7(2)
N(5)	0.2990(6)	0.4284(5)	0.0620(9)	2.9(2)
N(6)	0.2489(5)	0.4767(5)	0.2767(9)	2.7(2)
N(7)	0.5161(8)	0.2660(5)	0.133(1)	4.9(3)
N(8)	0.4478(7)	-0.0131(5)	0.347(1)	4.4(3)
N(9)	0.3481(8)	0.1900(5)	0.391(1)	4.5(2)
N(10)	0.6221(7)	0.0603(6)	0.076(1)	5.1(3)
O	0.1035(5)	0.1294(5)	0.9825(8)	4.7(2)
H1(C1)	0.443	0.308	0.375	5
H2(C1)	0.479	0.385	0.422	5
H1(C2)	0.338	0.420	0.471	5
H2(C2)	0.356	0.343	0.534	5
H1(C3)	0.219	0.207	0.090	5
H2(C3)	0.201	0.230	0.232	5
H1(C4)	0.090	0.271	0.119	5
H2(C4)	0.161	0.307	0.023	5
H1(C5)	0.368	0.509	0.119	5
H2(C5)	0.298	0.527	0.007	5
H1(C6)	0.175	0.511	0.137	5
H2(C6)	0.243	0.571	0.193	5
H1(N1)	0.428	0.437	0.267	5
H2(N1)	0.448	0.365	0.209	5
H1(N2)	0.279	0.291	0.394	5
H2(N2)	0.223	0.355	0.432	5
H1(N3)	0.342	0.257	0.200	5
H2(N3)	0.325	0.286	0.073	5
H1(N4)	0.127	0.393	0.137	5
H2(N4)	0.120	0.348	0.253	5
H1(N5)	0.248	0.420	0.008	5
H2(N5)	0.351	0.412	0.019	5
H1(N6)	0.294	0.497	0.326	5
H2(N6)	0.194	0.476	0.322	5
H1(O)	0.437	0.832	0.443	5

Tab. 10. Bindungslängen und -winkel von $\text{Ni(en)}_3\text{Pt(CN)}_4 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$

A	- B	A	A	- B	- C	°
Pt	- Pt'	7.503(3)				
Pt	- Ni	6.043(10)				
Pt	- Ni'	6.182(9)				
Ni	- Ni'	7.707(12)				
Pt	- C(7)	2.029(15)	C(7)	- Pt	- C(8)	178.0(6)
Pt	- C(8)	1.974(14)	C(7)	- Pt	- C(9)	89.2(5)
Pt	- C(9)	1.980(14)	C(7)	- Pt	- C(10)	90.9(5)
Pt	- C(10)	2.008(15)	C(8)	- Pt	- C(9)	89.1(5)
			C(8)	- Pt	- C(10)	90.8(5)
			C(9)	- Pt	- C(10)	179.3(5)
C(7)	- N(7)	1.10(2)	Pt	- C(7)	- N(7)	176(1)
C(8)	- N(8)	1.145(15)	Pt	- C(8)	- N(8)	178(1)
C(9)	- N(9)	1.144(15)	Pt	- C(9)	- N(9)	177(1)
C(10)	- N(10)	1.14(2)	Pt	- C(10)	- N(10)	179(2)
Ni	- N(1)	2.143(13)	N(1)	- Ni	- N(2)	80.6(5)
Ni	- N(2)	2.134(15)	N(1)	- Ni	- N(3)	92.8(5)
Ni	- N(3)	2.121(13)	N(1)	- Ni	- N(4)	172.4(6)
Ni	- N(4)	2.138(14)	N(1)	- Ni	- N(5)	93.2(5)
Ni	- N(5)	2.139(15)	N(1)	- Ni	- N(6)	94.5(6)
Ni	- N(6)	2.15(2)	N(2)	- Ni	- N(3)	92.1(5)
			N(2)	- Ni	- N(4)	94.9(5)
			N(2)	- Ni	- N(5)	171.2(6)
			N(2)	- Ni	- N(6)	92.1(6)
			N(3)	- Ni	- N(4)	81.2(5)
			N(3)	- Ni	- N(5)	94.4(6)
			N(3)	- Ni	- N(6)	172.1(6)
			N(4)	- Ni	- N(5)	91.8(5)
			N(4)	- Ni	- N(6)	91.7(5)
			N(5)	- Ni	- N(6)	82.1(5)
C(1)	- N(1)	1.46(2)	Ni	- N(1)	- C(1)	109.7(8)
C(2)	- N(2)	1.45(2)	Ni	- N(2)	- C(2)	107.6(8)
C(3)	- N(3)	1.49(2)	Ni	- N(3)	- C(3)	108.3(7)
C(4)	- N(4)	1.47(2)	Ni	- N(4)	- C(4)	109.2(9)
C(5)	- N(5)	1.46(2)	Ni	- N(5)	- C(5)	106.9(8)
C(6)	- N(6)	1.450(13)	Ni	- N(6)	- C(6)	108.2(7)
C(1)	- C(2)	1.50(2)	N(1)	- C(1)	- C(2)	111(1)
C(3)	- C(4)	1.50(2)	N(2)	- C(2)	- C(1)	109(1)
C(5)	- C(6)	1.532(14)	N(3)	- C(3)	- C(4)	108(1)
			N(4)	- C(4)	- C(3)	109(1)
			N(5)	- C(5)	- C(6)	110(1)
			N(6)	- C(6)	- C(5)	109.6(8)

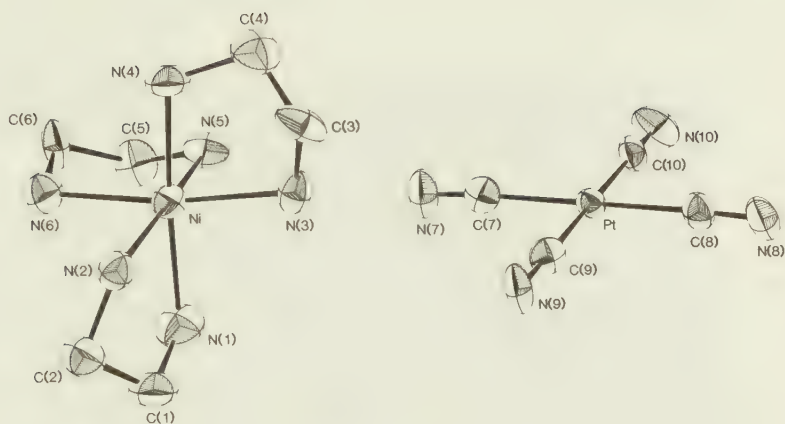


Abb. 4. ORTEP-Zeichnung der Komplexionen in $\text{Ni(en)}_3\text{Pt(CN)}_4 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$.

Tab. 11. Anisotrope Temperaturfaktoren in $[\text{A}^2]$ von $\text{Ni(en)}_3\text{Pt(CN)}_4 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Pt	0.0289(2)	0.0305(2)	0.0325(2)	0.0025(2)	0.0025(3)	0.0023(3)
Ni	0.0255(6)	0.0268(6)	0.0250(8)	-0.0000(7)	-0.0003(6)	-0.000(1)
C(1)	0.027(6)	0.047(9)	0.040(8)	-0.003(6)	-0.010(6)	-0.001(7)
C(2)	0.053(7)	0.041(8)	0.034(7)	0.008(7)	-0.015(6)	-0.006(7)
C(3)	0.053(7)	0.029(6)	0.039(8)	-0.017(7)	-0.019(7)	0.004(6)
C(4)	0.039(7)	0.055(9)	0.053(9)	-0.016(7)	0.001(8)	-0.009(8)
C(5)	0.057(8)	0.037(7)	0.023(7)	-0.003(7)	0.005(7)	0.011(6)
C(6)	0.061(8)	0.036(7)	0.020(7)	0.004(7)	0.008(7)	-0.011(6)
C(7)	0.043(7)	0.043(7)	0.041(7)	0.002(6)	0.012(7)	-0.006(6)
C(8)	0.041(7)	0.034(7)	0.052(9)	0.007(6)	0.011(7)	0.001(7)
C(9)	0.041(7)	0.042(7)	0.039(8)	-0.005(6)	0.013(7)	0.008(7)
C(10)	0.045(7)	0.030(7)	0.049(9)	0.004(6)	0.002(8)	0.014(7)
N(1)	0.030(4)	0.050(7)	0.047(7)	-0.006(4)	0.003(6)	0.001(6)
N(2)	0.030(5)	0.030(5)	0.024(6)	0.002(5)	0.003(5)	-0.000(5)
N(3)	0.038(5)	0.034(6)	0.025(6)	0.005(5)	0.009(5)	-0.001(5)
N(4)	0.024(5)	0.035(6)	0.044(6)	-0.002(4)	-0.010(5)	-0.002(5)
N(5)	0.037(6)	0.043(6)	0.030(6)	-0.002(5)	-0.006(6)	0.006(5)
N(6)	0.039(6)	0.027(5)	0.036(7)	-0.001(4)	-0.000(5)	-0.004(5)
N(7)	0.067(7)	0.031(6)	0.090(9)	0.005(6)	0.033(8)	0.012(6)
N(8)	0.046(6)	0.041(6)	0.081(9)	0.013(6)	0.020(7)	0.025(6)
N(9)	0.072(8)	0.027(6)	0.061(8)	0.011(6)	0.017(7)	0.014(6)
N(10)	0.050(7)	0.081(9)	0.063(8)	0.024(7)	0.019(7)	0.003(8)
O	0.042(5)	0.053(6)	0.082(7)	0.011(5)	-0.006(5)	0.004(7)

4.3.2. Kristallstrukturdaten von $\text{Ni(en)}_3\text{Pt(CN)}_4$



Abb. 5. Mikrofotografie von $\text{Ni(en)}_3\text{Pt(CN)}_4$. 1/10 mm-Skala.

Tab. 12. Strukturbestimmungsdaten von $\text{Ni(en)}_3\text{Pt(CN)}_4$.

Parameter	Angabe	Einheit
Kristallform	vielflächiges Polyeder	
Kristalldimensionen	$0.23 \times 0.42 \times 0.20$	mm
Reflexe für Zellparameter	25	
θ -Bereich (Zellparameter)	$17 \leq \theta \leq 20$	°
$(\sin \theta)/\lambda$ -Maximum	0.7448	$\text{\AA}^{-1}$
hkl-Bereich	$0\ 0\ -22\ -\ 11\ 22\ 22$	
Standardreflexe	$5\ 4\ 9,\ 1\ 4\ -13,\ 1\ 4\ 13,$ $7\ 2\ -3,\ 3\ 12\ -1$	
Intensitätsverlust	-6.0	%
gemessene Reflexe	6836	
unabhängige Reflexe	5881	
R der gemittelten Reflexe	2.1	%
unbeobachtete Reflexe	3746	
verfeinerte Parameter	203	
R nach Gl. (9)	2.49	%
R _w nach Gl. (8)	2.87	%
S _w nach Gl. (10)	1.1885	
Δ/σ -Maximum	< 0.01	
Restelektronendichtemaximum	1.090	$\text{e/\AA}^3$
Sekundärer Extinktionswert	1.59524×10^{-7}	

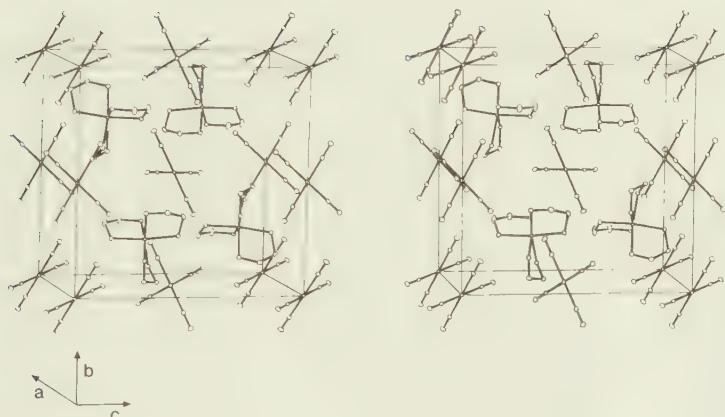


Abb. 6. Stereopaar der Elementarzelle von $\text{Ni(en)}_3\text{Pt(CN)}_4$.

Tab. 13. Einkristalldaten von $\text{Ni(en)}_3\text{Pt(CN)}_4$.

Parameter	Angabe	Einheit
Chemische Formel	$\text{Ni(en)}_3\text{Pt(CN)}_4$	
Molekulargewicht	538.17	g/Mol
Farbe	violett	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	$P2_1/n$ (Nr. 14, 2. setting)	
a	7.9244(06)	Å
b	15.2515(11)	Å
c	14.9516(14)	Å
β	95.47(1)	°
Z	4	
V	1798.8(3)	Å ³
D^o	1.989(20)	g/cm ³
D^o_c	1.987	g/cm ³
μ^c	89.147	cm ⁻¹
F (000)	1040	
R nach Gl. (9)	2.49	%
beobachtete Reflexe	2135	

Tab. 14. Atomkoordinaten und äquivalente Temperaturfaktoren B_{eq} in [Å²]
 nach Gl. (1) von Ni(en)₃Pt(CN)₄.

Atom	x	y	z	B_{eq}
Pt(1)	0.0000	0.0000	0.0000	2.483(6)
Pt(2)	0.5000	0.0000	0.5000	2.740(6)
Ni	0.43194(9)	0.74962(8)	0.19304(4)	2.19(1)
C(1)	0.562(1)	0.8596(5)	0.0508(5)	4.0(2)
C(2)	0.661(1)	0.8859(5)	0.1364(5)	4.3(2)
C(3)	0.6214(9)	0.5837(5)	0.2239(5)	3.6(2)
C(4)	0.485(1)	0.5658(5)	0.1465(5)	3.6(2)
C(5)	0.214(1)	0.8018(8)	0.3328(6)	7.9(3)
C(6)	0.105(1)	0.8041(7)	0.2534(6)	5.5(2)
C(7)	0.677(1)	0.4826(4)	0.6040(5)	2.9(2)
C(8)	0.8797(9)	0.1074(5)	0.0378(5)	3.2(2)
C(9)	0.9187(8)	0.6144(5)	0.0462(5)	3.2(1)
C(10)	0.828(1)	0.4323(5)	0.0601(5)	3.4(1)
N(1)	0.4980(7)	0.7693(3)	0.0595(3)	2.9(1)
N(2)	0.5556(7)	0.8736(4)	0.2106(4)	3.1(1)
N(3)	0.6575(7)	0.6779(4)	0.2299(4)	2.8(1)
N(4)	0.3377(7)	0.6217(4)	0.1595(4)	2.8(1)
N(5)	0.3650(7)	0.7482(4)	0.3285(3)	3.3(1)
N(6)	0.1840(7)	0.8051(4)	0.1698(4)	2.8(1)
N(7)	0.2726(8)	0.0264(4)	0.1635(4)	3.8(1)
N(8)	0.8134(9)	0.1677(4)	0.0603(5)	4.4(1)
N(9)	0.6209(8)	0.1801(4)	0.4272(4)	4.5(2)
N(10)	0.2298(9)	0.1073(5)	0.5934(4)	4.5(2)
H(1C1)	0.454	0.904	0.040	5
H(2C1)	0.638	0.865	-0.003	5
H(1C2)	0.772	0.846	0.146	5
H(2C2)	0.700	0.954	0.132	5
H(1C3)	0.580	0.561	0.286	5
H(2C3)	0.736	0.549	0.212	5
H(1C4)	0.533	0.584	0.085	5
H(2C4)	0.452	0.499	0.146	5
H(1C5)	0.244	0.865	0.350	5
H(2C5)	0.143	0.771	0.384	5
H(1C6)	0.027	0.742	0.253	5
H(2C6)	0.023	0.857	0.256	5
H(1N1)	0.399	0.759	0.015	5
H(2N1)	0.593	0.727	0.047	5
H(1N2)	0.625	0.877	0.269	5
H(2N2)	0.467	0.922	0.208	5
H(1N3)	0.700	0.693	0.293	5
H(2N3)	0.743	0.693	0.188	5
H(1N4)	0.255	0.623	0.107	5
H(2N4)	0.277	0.598	0.213	5
H(1N5)	0.458	0.778	0.368	5
H(2N5)	0.347	0.688	0.347	5
H(1N6)	0.116	0.769	0.122	5
H(2N6)	0.193	0.866	0.149	5

Tab. 15. Bindungslängen und -winkel von Ni(en)₃Pt(CN)₄.

A	- B	Å	A	- B	- C	°
Pt(1) - Pt(1')		7.924(0)				
Pt(1) - Pt(2)		7.626(0)				
Pt(2) - Pt(2')		7.924(0)				
Pt(1) - Ni		5.722(7)				
Pt(2) - Ni		5.715(7)				
Ni - Ni'		7.924(0)				
Pt(1) - C(7)		2.008(8)	C(7) - Pt(1) - C(7')			180.0(4)
Pt(1) - C(8)		2.004(7)	C(7) - Pt(1) - C(8)			89.3(3)
Pt(2) - C(9)		2.005(8)	C(7) - Pt(1) - C(8')			90.7(3)
Pt(2) - C(10)		1.993(9)	C(8) - Pt(1) - C(8')			180.0(6)
			C(9) - Pt(2) - C(9')			180.0(5)
			C(9) - Pt(2) - C(10)			92.2(3)
			C(9) - Pt(2) - C(10')			87.8(3)
			C(10) - Pt(2) - C(10')			180.0(6)
C(7) - N(7)		1.122(9)	Pt(1) - C(7) - N(7)			178.4(7)
C(8) - N(8)		1.125(8)	Pt(1) - C(8) - N(8)			178.9(6)
C(9) - N(9)		1.134(9)	Pt(2) - C(9) - N(9)			177.3(7)
C(10) - N(10)		1.135(9)	Pt(2) - C(10) - N(10)			178.9(7)
Ni - N(1)		2.134(5)	N(1) - Ni - N(2)			80.8(2)
Ni - N(2)		2.134(6)	N(1) - Ni - N(3)			92.3(2)
Ni - N(3)		2.123(5)	N(1) - Ni - N(4)			91.2(2)
Ni - N(4)		2.132(6)	N(1) - Ni - N(5)			172.5(3)
Ni - N(5)		2.142(5)	N(1) - Ni - N(6)			95.5(2)
Ni - N(6)		2.137(5)	N(2) - Ni - N(3)			93.4(2)
			N(2) - Ni - N(4)			170.5(2)
			N(2) - Ni - N(5)			92.6(2)
			N(2) - Ni - N(6)			94.2(2)
			N(3) - Ni - N(4)			81.8(2)
			N(3) - Ni - N(5)			91.6(2)
			N(3) - Ni - N(6)			169.9(2)
			N(4) - Ni - N(5)			95.8(2)
			N(4) - Ni - N(6)			91.6(2)
			N(5) - Ni - N(6)			81.4(2)
C(1) - N(1)		1.477(8)	Ni - N(1) - C(1)			109.3(4)
C(2) - N(2)		1.465(9)	Ni - N(2) - C(2)			108.1(4)
C(3) - N(3)		1.466(9)	Ni - N(3) - C(3)			109.6(4)
C(4) - N(4)		1.474(8)	Ni - N(4) - C(4)			107.2(4)
C(5) - N(5)		1.458(10)	Ni - N(5) - C(5)			108.4(4)
C(6) - N(6)		1.452(10)	Ni - N(6) - C(6)			108.8(4)
C(1) - C(2)		1.494(10)	N(1) - C(1) - C(2)			109.4(6)
C(3) - C(4)		1.531(10)	N(2) - C(2) - C(1)			108.6(6)
C(5) - C(6)		1.401(12)	N(3) - C(3) - C(4)			109.9(6)
			N(4) - C(4) - C(3)			108.0(6)
			N(5) - C(5) - C(6)			114.8(8)
			N(6) - C(6) - C(5)			116.5(8)

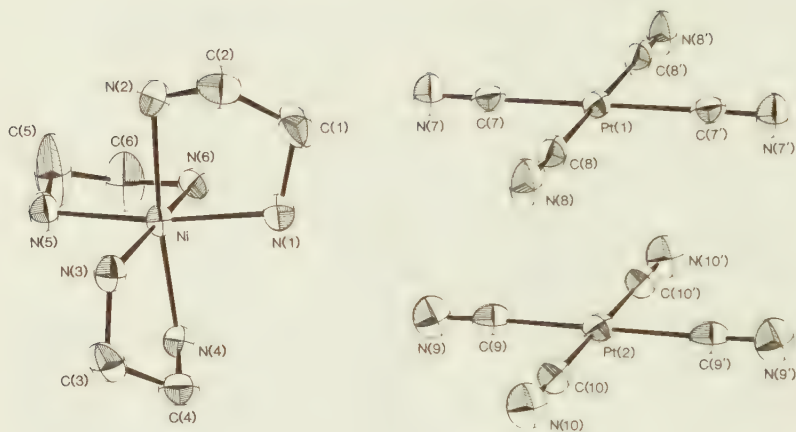


Abb. 7. ORTEP-Zeichnung der Komplexionen in $\text{Ni(en)}_3\text{Pt(CN)}_4$.

Tab. 16. Anisotrope Temperaturfaktoren in $[\text{\AA}^2]$ von $\text{Ni(en)}_3\text{Pt(CN)}_4$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Pt(1)	0.0461(2)	0.0267(1)	0.0255(1)	0.0012(2)	0.0005(1)	0.0014(2)
Pt(2)	0.0349(2)	0.0408(2)	0.0277(1)	-0.0068(2)	-0.0006(1)	0.0058(2)
Ni	0.0281(3)	0.0313(3)	0.0233(3)	0.0011(8)	0.0009(2)	0.0023(8)
C(1)	0.053(4)	0.056(5)	0.045(4)	-0.018(4)	0.008(3)	0.019(4)
C(2)	0.051(5)	0.055(5)	0.057(5)	-0.017(4)	0.006(4)	0.004(4)
C(3)	0.042(4)	0.044(4)	0.050(4)	0.018(3)	0.002(3)	0.011(4)
C(4)	0.056(5)	0.032(4)	0.051(4)	0.002(4)	0.013(4)	-0.003(4)
C(5)	0.090(6)	0.168(9)	0.045(5)	0.077(6)	0.024(4)	0.016(6)
C(6)	0.044(4)	0.113(7)	0.052(5)	0.037(5)	0.007(4)	0.007(5)
C(7)	0.053(4)	0.026(4)	0.033(3)	-0.003(3)	0.009(3)	-0.006(3)
C(8)	0.050(4)	0.041(4)	0.029(3)	0.006(4)	-0.011(3)	-0.001(3)
C(9)	0.031(3)	0.054(4)	0.038(3)	0.001(4)	0.010(3)	-0.002(4)
C(10)	0.053(4)	0.045(4)	0.029(3)	0.012(4)	-0.004(3)	-0.012(3)
N(1)	0.038(3)	0.042(4)	0.029(2)	-0.002(2)	0.003(2)	0.003(2)
N(2)	0.038(3)	0.040(3)	0.037(3)	-0.003(3)	-0.007(3)	-0.000(3)
N(3)	0.033(3)	0.040(3)	0.031(3)	0.003(3)	0.001(2)	0.001(3)
N(4)	0.041(3)	0.033(3)	0.032(3)	0.000(3)	-0.001(3)	-0.000(3)
N(5)	0.050(3)	0.047(3)	0.029(2)	0.016(5)	0.001(2)	0.002(5)
N(6)	0.037(3)	0.034(3)	0.033(3)	0.006(3)	-0.002(3)	0.001(3)
N(7)	0.056(4)	0.047(3)	0.040(3)	0.015(3)	-0.010(3)	-0.012(3)
N(8)	0.065(4)	0.047(4)	0.050(4)	0.022(3)	-0.023(3)	-0.012(4)
N(9)	0.053(4)	0.056(4)	0.067(4)	0.001(3)	0.026(3)	0.010(3)
N(10)	0.063(4)	0.054(4)	0.056(4)	0.001(4)	0.020(3)	0.004(4)

4.3.3. Kristallstrukturdaten von $\text{Ni(en)}_2\text{Pt(CN)}_4$



Abb. 8. Mikrofotografie von $\text{Ni(en)}_2\text{Pt(CN)}_4$. 1/10 mm-Skala.

Tab. 17. Strukturbestimmungsdaten von $\text{Ni(en)}_2\text{Pt(CN)}_4$.

Parameter	Angabe	Einheit
Kristallform	pseudohexagonale Nadeln	
Kristalldimensionen	$0.055 \times 0.039 \times 0.168$	mm
Reflexe für Zellparameter	25	
θ -Bereich (Zellparameter)	$9 \leq \theta \leq 26$	°
$(\sin\theta)/\lambda$ -Maximum	0.8070	$\text{\AA}^{-1}$
hkl-Bereich	$0\ 0\ -16$ - $11\ 17\ 16$	
Standardreflexe	$1\ 5\ 2$, $1\ 5\ -2$, $4\ 2\ -2$	
Intensitätsverlust	-1.1	%
gemessene Reflexe	3485	
unabhängige Reflexe	3138	
R der gemittelten Reflexe	1.2	%
unbeobachtete Reflexe	1381	
verfeinerte Parameter	86	
R nach Gl. (9)	1.93	%
R nach Gl. (8)	2.45	%
S^w nach Gl. (10)	1.0834	
Δ/σ -Maximum	$\ll 0.01$	
Restelektronendichtemaximum	1.021	$\text{e/\AA}^3$
Sekundärer Extinktionswert	1.74847×10^{-7}	

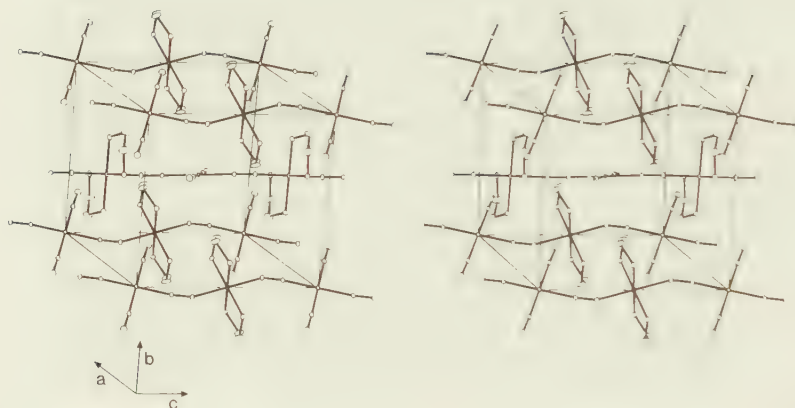


Abb. 9. Stereopaar der Elementarzelle von $\text{Ni(en)}_2\text{Pt(CN)}_4$.

Tab. 18. Einkristalldaten von $\text{Ni(en)}_2\text{Pt(CN)}_4$.

Parameter	Angabe	Einheit
Chemische Formel	$\text{Ni(en)}_2\text{Pt(CN)}_4$	
Molekulargewicht	478.07	g/Mol
Farbe	blau-violett	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	$P2_1/n$ (Nr. 14, 2.setting)	
a	7.1917(07)	Å
b	10.8335(14)	Å
c	10.1465(15)	Å
β	115.21(1)	°
Z	2	
V	715.2(2)	Å ³
D_o	2.215(20)	g/cm ³
D_c	2.220	g/cm ³
μ	111,928	cm ⁻¹
F (000)	452	
R nach Gl. (9)	1.93	%
beobachtete Reflexe	1757	

Tab. 19. Atomkoordinaten und äquivalente Temperaturfaktoren B_{eq} in $[\text{\AA}^2]$ nach Gl. (1) von $\text{Ni(en)}_2\text{Pt(CN)}_4$.

Atom	x	y	z	B_{eq}
Pt	0.0000	0.0000	0.0000	1.938(2)
Ni	0.0000	0.0000	0.5000	2.039(8)
C(1)	-0.2454(8)	-0.2142(6)	0.4825(8)	7.0(2)
C(2)	-0.0451(8)	-0.2543(5)	0.5687(7)	6.0(2)
C(3)	-0.0623(6)	-0.0254(3)	0.1704(4)	2.38(7)
C(4)	0.2691(6)	0.0699(4)	0.1407(4)	2.86(8)
N(1)	-0.2748(5)	-0.0813(4)	0.4810(3)	3.04(7)
N(2)	0.1133(5)	-0.1807(3)	0.5485(3)	3.13(7)
N(3)	-0.0825(5)	-0.0321(3)	0.2766(3)	3.00(7)
N(4)	0.4192(6)	0.1097(4)	0.2244(4)	4.6(1)
H(1C1)	-0.279	-0.243	0.369	5
H(2C1)	-0.353	-0.261	0.511	5
H(1C2)	-0.020	-0.245	0.683	5
H(2C2)	-0.025	-0.351	0.552	5
H(1N1)	-0.394	-0.054	0.388	5
H(2N1)	-0.306	-0.059	0.565	5
H(1N2)	0.247	-0.183	0.639	5
H(2N2)	0.138	-0.218	0.466	5

Tab. 20. Anisotrope Temperaturfaktoren in $[\text{\AA}^2]$ von $\text{Ni(en)}_2\text{Pt(CN)}_4$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Pt	0.03027(5)	0.02721(6)	0.01672(4)	0.0030(1)	0.01057(3)	0.0007(1)
Ni	0.0286(2)	0.0317(2)	0.0194(1)	-0.0042(4)	0.0123(1)	-0.0005(4)
C(1)	0.071(2)	0.048(3)	0.160(5)	-0.026(2)	0.060(2)	-0.009(3)
C(2)	0.067(3)	0.048(3)	0.102(4)	-0.005(2)	0.024(3)	0.032(3)
C(3)	0.036(1)	0.035(2)	0.0201(9)	0.000(1)	0.0119(8)	-0.001(1)
C(4)	0.041(2)	0.043(2)	0.024(1)	0.001(2)	0.014(1)	0.001(1)
N(1)	0.033(1)	0.051(2)	0.034(1)	-0.007(1)	0.0165(9)	-0.001(1)
N(2)	0.044(1)	0.039(2)	0.034(1)	0.004(1)	0.015(1)	0.005(1)
N(3)	0.043(1)	0.048(2)	0.027(1)	-0.004(1)	0.0188(8)	-0.001(1)
N(4)	0.048(2)	0.071(3)	0.042(2)	-0.009(2)	0.006(2)	-0.002(2)

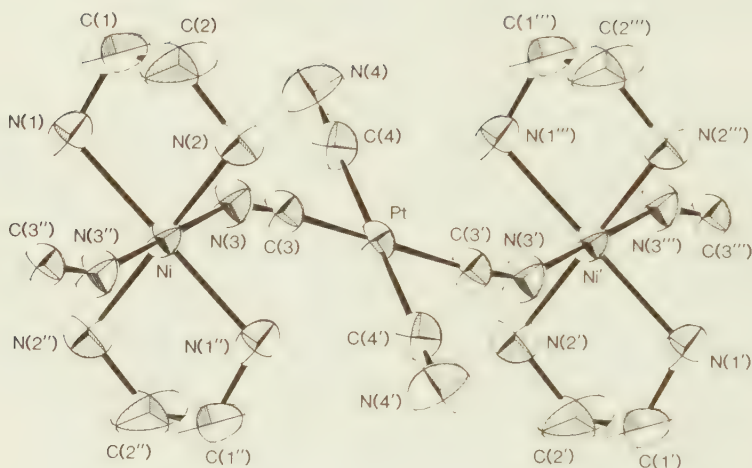


Abb. 10. ORTEP-Zeichnung des Kettenausschnitts von $\text{Ni(en)}_2\text{Pt(CN)}_4$.

Tab. 21. Bindungslängen und -winkel von $\text{Ni(en)}_2\text{Pt(CN)}_4$.

A	- B	A	A	- B	- C	°
Pt	- Pt'	7.192(0)				
Pt	- Ni	5.073(0)				
Pt	- Ni''	6.506(0)				
Ni	- Ni''	7.192(0)				
Pt	- C(3)	1.982(4)	C(3)	- Pt	- C(3')	180.0(2)
Pt	- C(4)	2.001(4)	C(3)	- Pt	- C(4')	86.5(2)
			C(3)	- Pt	- C(4')	93.5(2)
			C(4)	- Pt	- C(4')	180.0(3)
C(3)	- N(3)	1.149(5)	Pt	- C(3)	- N(3)	173.1(4)
C(4)	- N(4)	1.137(5)	Pt	- C(4)	- N(4)	177.5(4)
			Ni	- N(3)	- C(3)	154.9(3)
Ni	- N(1)	2.096(3)	N(1)	- Ni	- N(1'')	180.0(1)
Ni	- N(2)	2.096(4)	N(1)	- Ni	- N(2)	83.5(1)
Ni	- N(3)	2.113(3)	N(1)	- Ni	- N(2'')	96.5(1)
			N(1)	- Ni	- N(3)	89.5(1)
			N(2)	- Ni	- N(2'')	180.0(2)
			N(2)	- Ni	- N(3)	90.1(1)
			N(3)	- Ni	- N(3'')	180.0(3)
C(1)	- N(1)	1.455(7)	Ni	- N(1)	- C(1)	106.7(3)
C(2)	- N(2)	1.476(7)	Ni	- N(2)	- C(2)	107.0(3)
C(1)	- C(2)	1.398(8)	N(1)	- C(1)	- C(2)	114.9(5)
			N(2)	- C(2)	- C(1)	113.3(5)

4.3.4. Kristallstrukturdaten von $\text{Ni(en)}_1\text{Pt(CN)}_4$



Abb. 11. Mikrofotografie von $\text{Ni(en)}_1\text{Pt(CN)}_4$. 1/10 mm-Skala.

Tab. 22. Strukturbestimmungsdaten von $\text{Ni(en)}_1\text{Pt(CN)}_4$.

Parameter	Angabe	Einheit
Kristallform	rhombische Nadeln	
Kristalldimensionen	$0.07 \times 0.12 \times 0.04$	mm
Reflexe für Zellparameter	25	
θ -Bereich (Zellparameter)	$7 \leq \theta \leq 23$	°
$(\sin \theta)/\lambda$ -Maximum	0.9584	$\text{\AA}^{-1}$
hkl-Bereich	-14 0 0 - 15 18 20	
Standardreflexe	4 0 0, 0 4 0, 0 0 4	
Intensitätsverlust	-0.6	%
gemessene Reflexe	6185	
unabhängige Reflexe	3568	
R der gemittelten Reflexe	1.5	%
unbeobachtete Reflexe	2353	
verfeinerte Parameter	67	
R nach Gl. (9)	2.16	%
R nach Gl. (8)	2.43	%
S^w nach Gl. (10)	0.9155	
Δ/σ -Maximum	$\ll 0.01$	
Restelektronendichtemaximum	1.941	$e/\text{\AA}^3$
Sekundärer Extinktionswert	1.23609×10^{-7}	

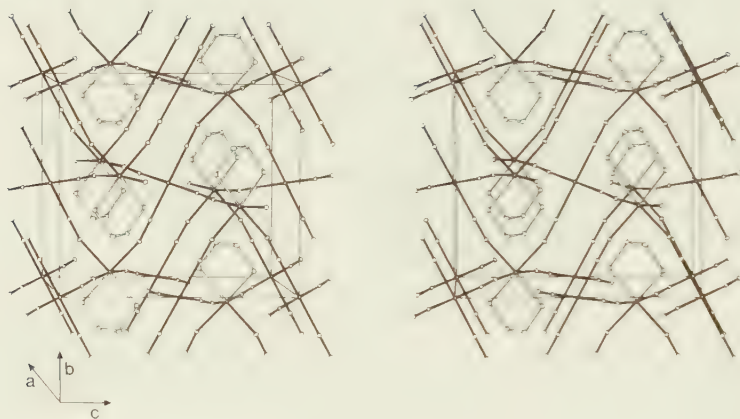


Abb. 12. Stereopaar der Elementarzelle von $\text{Ni(en)}_1\text{Pt(CN)}_4$

Tab. 23. Einkristalldaten von $\text{Ni(en)}_1\text{Pt(CN)}_4$

Parameter	Angabe	Einheit
Chemische Formel	$\text{Ni(en)}_1\text{Pt(CN)}_4$	
Molekulargewicht	417.97	
Farbe	dunkelblau	g/Mol
Kristallsystem	orthorhombisch	
Raumgruppe	Pbcn (Nr. 60)	
a	8.7042(12)	Å
b	10.0184(15)	Å
c	11.0981(25)	Å
Z	4	
V	967.8(3)	Å ³
D ^o	2.871(20)	g/cm ³
D ^c	2.868	g/cm ³
μ	165.175	cm ⁻¹
F (000)	768	
R nach Gl. (9)	2.16	%
beobachtete Reflexe	1215	

Tab. 24. Atomkoordinaten und äquivalente Temperaturfaktoren B_{eq} in [$\text{\AA}^2$] nach Gl. (1) von $\text{Ni(en)}_1\text{Pt(CN)}_4$.

Atom	x	y	z	B_{eq}
Pt	0.0000	0.0000	0.0000	1.090(2)
Ni	0.0000	0.57134(8)	0.250	1.08(1)
C(1)	-0.0751(7)	0.2936(6)	0.2137(6)	2.2(1)
C(2)	-0.3191(6)	0.5342(5)	0.3944(5)	1.43(8)
C(3)	-0.0370(5)	0.8244(6)	0.0815(5)	1.43(8)
N(1)	-0.0770(6)	0.4153(5)	0.1397(4)	1.79(8)
N(2)	-0.2137(5)	0.5580(5)	0.3371(5)	1.72(8)
N(3)	-0.0565(6)	0.7243(5)	0.1285(5)	1.79(8)
H(1C1)	-0.170	0.293	0.275	5
H(2C1)	-0.079	0.208	0.157	5
H(1N1)	-0.009	0.406	0.069	5
H(2N1)	-0.185	0.435	0.112	5

Tab. 25. Anisotrope Temperaturfaktoren in [$\text{\AA}^2$] von $\text{Ni(en)}_1\text{Pt(CN)}_4$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Pt	0.01281(5)	0.01438(5)	0.01423(6)	0.0013(5)	-0.0042(3)	0.0026(1)
Ni	0.0137(2)	0.0140(3)	0.0134(3)	0	0.000(1)	0
C(1)	0.028(3)	0.020(2)	0.036(3)	-0.004(2)	0.004(2)	-0.005(2)
C(2)	0.017(2)	0.017(2)	0.020(2)	-0.001(2)	0.005(2)	-0.002(2)
C(3)	0.014(2)	0.020(2)	0.020(2)	0.000(1)	-0.005(2)	0.000(2)
N(1)	0.026(2)	0.024(2)	0.019(2)	-0.001(2)	0.001(2)	0.000(2)
N(2)	0.019(2)	0.022(2)	0.024(2)	-0.002(2)	0.006(2)	-0.000(2)
N(3)	0.025(2)	0.017(2)	0.026(2)	0.003(2)	0.004(2)	0.006(2)

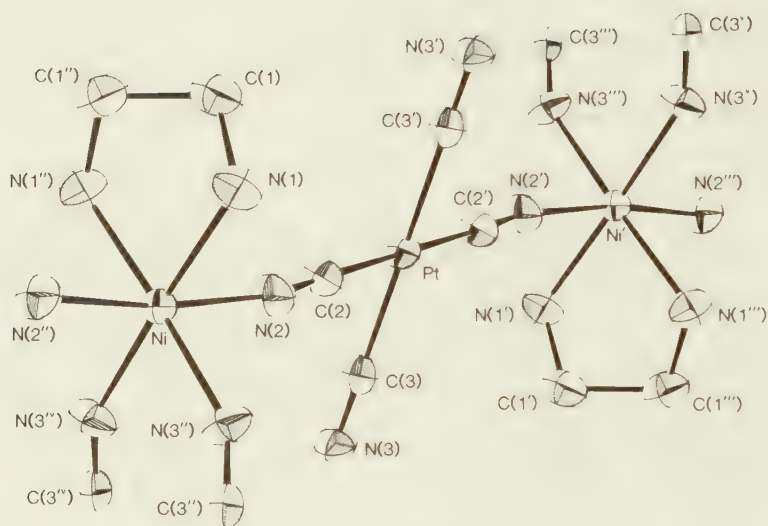


Abb. 13. ORTEP-Zeichnung des Gitterausschnitts von $\text{Ni(en)}_1\text{Pt(CN)}_4$.

Tab. 26. Bindungslängen und -winkel von $\text{Ni(en)}_1\text{Pt(CN)}_4$.

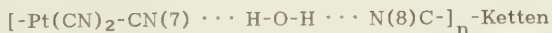
A	- B	Å	A	- B	- C	°
Pt	- Pt ^{II}	5.549(0)				
Pt	- Ni	5.113(1)				
Pt	- Ni ^{II}	5.211(0)				
Ni	- Ni ^{II}	5.730(0)				
Pt	- C(2)	1.993(6)	C(2)	- Pt	- C(3)	89.3(2)
Pt	- C(3)	2.004(6)	C(2)	- Pt	- C(3')	90.7(2)
C(2)	- N(2)	1.142(7)	Pt	- C(2)	- N(2)	177.2(5)
C(3)	- N(3)	1.143(7)	Pt	- C(3)	- N(3)	179.3(5)
			Ni	- N(2)	- C(2)	168.8(5)
			Ni	- N(3'')	- C(3'')	154.0(5)
Ni	- N(1)	2.095(6)	N(1)	- Ni	- N(1'')	83.5(3)
Ni	- N(2)	2.100(5)	N(1)	- Ni	- N(2)	88.1(2)
Ni	- N(3)	2.099(5)	N(1)	- Ni	- N(2'')	86.4(2)
			N(1)	- Ni	- N(3'')	95.4(2)
			N(1'')	- Ni	- N(3'')	174.0(2)
			N(2)	- Ni	- N(2'')	172.7(3)
			N(2)	- Ni	- N(3'')	87.6(2)
			N(2)	- Ni	- N(3''')	97.7(2)
			N(3'')	- Ni	- N(3''')	86.3(3)
C(1)	- N(1)	1.470(8)	Ni	- N(1)	- C(1)	106.8(4)
C(1)	- C(1)	1.536(14)	N(1)	- C(1)	- C(1')	107.6(4)

4.4. Diskussion und Literaturvergleich der Strukturen

4.4.1. $\text{Ni(en)}_3\text{Pt(CN)}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Die Struktur von Triethylendiaminnickeltetracyanoplatinatmonohydrat ist, isotyp zu $\text{Ni(en)}_3\text{Ni(CN)}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [106] und $\text{Zn(en)}_3\text{Ni(CN)}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [104], aus $[\text{Ni(en)}_3]^{2+}$ -Kationen, $[\text{Pt(CN)}_4]^{2-}$ -Anionen und Wassermolekülen aufgebaut. Die Komplexkationen belegen grob die Ebenen $1/4\text{ a}$ und $3/4\text{ a}$ und die Anionen a und $1/2\text{ a}$. Es resultiert eine alternierende Schichtfolge von Ebenen aus entweder nur Nickel- oder nur Platin-Komplexionen mit einem Abstand von $1/4\text{ a}$ ($3.95\text{ \AA}$). Mit Koordinationszahl von je 6 für Kation und Anion bei einer Variabilität der Metall-Metall-Abstände kleiner 8 % kann die Packung der Ionen als stark deformierter NaCl-Typ interpretiert werden. Für eine Toleranz in der Größenordnung von 15 % lässt sich eine Koordination von je 8 "nächsten Nachbarn" und damit ein noch stärker deformierter CsCl-Typ diskutieren [104].

Die Wassermoleküle sind nicht direkt gebunden. Sie bilden Wasserstoffbrücken zu Stickstoffatomen von je zwei Cyanidgruppen verschiedener Tetracyanoplatinat-Komplexe und zwar so, dass jeder Komplex über eine ankommende und eine weiterführende Brücke in trans-Stellung verfügt. Die unendlich langen, geraden



$\text{N(7)} \cdots \text{H-O:}$	$2.86(2)$	$\text{\AA}$
$\text{O-H} \cdots \text{N(8):}$	$2.95(2)$	$\text{\AA}$
$\text{CN(7)} \cdots \text{H-O-H} \cdots \text{N(8):}$	$101.3(4)$	$^\circ$

verlaufen parallel zur b-Achse. Diese Gegebenheiten bezüglich der Wasserstoffbrücken — Existenz, Koordination und Geometrie — stimmen mit denjenigen von Cernak et al. in $\text{Zn(en)}_3\text{Ni(CN)}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [104] gefundenen überein.

4.4.2. $\text{Ni(en)}_3\text{Pt(CN)}_4$

Auch hier, wie beim Monohydrat, ist die Struktur ionisch aus $[\text{Ni(en)}_3]^{2+}$ -Kationen und $[\text{Pt(CN)}_4]^{2-}$ -Anionen aufgebaut. Sie ist isotyp zu $\text{Ni(en)}_3\text{Ni(CN)}_4$ [106], wie auch zu $\text{Zn(en)}_3\text{Ni(CN)}_4$ [104]. Platin besetzt zwei kristallografisch unabhängige, spezielle Lagen, beides Symmetriezentren — Pt(1) in 2a, Pt(2) in 2c — während Nickel, wie alle anderen Atome, eine allgemeine Lage belegt. Die enge Verwandtschaft zum Monohydrat äussert sich weiter in der Stapelung der Komplexionen. Die Kationen belegen die Ebenen 1/4b und 3/4 b approximativ und die Anionen die Ebenen b und 1/2b exakt, was ebenfalls zu alternierenden Schichten gleicher Komplexe führt. Der Abstand beträgt diesmal 1 4b (3.81 Å) und liegt in derselben Grössenordnung wie derjenige des Hydrats (1/4a = 3.95 Å). Die Koordinationszahl der Ionen ist je sechs, wobei die Anionen verzerrt-oktaedrisch von sechs Kationen umgeben sind, während sie gleichzeitig ein trigonales Prisma als Koordinationspolyeder um jedes Kation bilden. Dies entspricht dem NiAs-Typ.

4.4.3. $\text{Ni(en)}_2\text{Pt(CN)}_4$

Wegen der Präferenz des Nickel(II) fürs Oktaeder und der Möglichkeit der Cyanidgruppe als bidentater Ligand zu wirken, wird das quasi Fehlen eines Ethylendiamins und die damit verbundene Vakanz zweier Koordinationsstellen am Nickel durch Verbrückung über Cyanidbrücken behoben. Von den vier Möglichkeiten, dies zu tun (ZZ, ZE, EZ, EE), sind bisher zwei bekannt. Cis-Geometrie am Platin und Nickel (ZZ), wie in $\text{Cd(en)}_2\text{Ni(CN)}_4$ [105,106], äussert sich in Zickzack-Ketten, während zweimal trans-Verbrückung (EE) gerade, unendlich lange



bewirkt, die hochsymmetrisch sind und zwei Symmetriezentren aufweisen (Pt in 2a, Ni in 2b). Im vorliegenden Fall verlaufen sie zudem parallel zur c-Achse und die beiden existenten Typen — um 1/2c in c-Richtung und ca. 40° um die Längsachse gegeneinander verschoben bez. verdreht — erlauben eine dichte Stapelung.

Die Struktur ist damit isotyp zu $\text{Ni(en)}_2\text{Pd(CN)}_4$ [107] und $\text{Ni(en)}_2\text{Ni(CN)}_4$ [106], nicht aber zu derjenigen von $\text{Cu(en)}_2\text{Ni(CN)}_4$ [108], die zwar denselben Kettentyp, mit $Z = 1$ aber andere Symmetrie und triklone Zelle aufweist.

4.4.4. $\text{Ni(en)}_1\text{Pt(CN)}_4$

Erneute Beibehaltung des primären, oktaedrischen Koordinationspolyeders am Nickel durch Verbrückung über zwei weitere, die letzten beiden endständigen Cyanidgruppen. Die Struktur präsentiert sich als dreidimensionales Netzwerk mit allen Cyanidliganden verbrückend und allen Nickel- und Platinatomen gegenseitig je vierfach verbrückt. Beide Metalle sitzen auf speziellen Lagen, Platin im Symmetriezentrum (4a) und Nickel auf einer zweizähligen Achse parallel b (4c). Die beiden CN-Liganden trans zum Ethylendiamin zeigen am Stickstoff extreme Abweichung von der Linearität:

Ni-N(3)-C(3):	$154.0(5)^\circ$ (trans)
Ni-N(2)-C(2):	$168.8(5)^\circ$ (cis)

Die Struktur ist isotyp zu $\text{Cd(en)}_1\text{Ni(CN)}_4$ [105,106].

4.4.5. Gemeinsame und vergleichende Kriterien

In allen vier Verbindungen liegen dieselben Koordinationsverhältnisse der Zentralatome vor. Wie ein roter Faden zieht sich der präferentielle Komplexcharakter der beiden Metalle durch die Strukturreihe.

Vier Cyanidgruppen, ausschliesslich über Kohlenstoff gebunden, umgeben Platin in allen Fällen quadratisch-planar, sei es endständig, als isolierter $[\text{Pt(CN)}_4]^{2-}$ -Komplex, in den ersten beiden Verbindungen, sei es allseitig verbrückend, in der letzten, oder sei es gemischt, in der vorletzten Verbindung. Abweichungen vom idealen Quadrat sind nur für $\text{Ni(en)}_2\text{Pt(CN)}_4$ signifikant, wo der rechte Winkel zur



verzerzt ist: C(3) - Pt - C(4): $86.5(2)^\circ$

Diese Unregelmässigkeit wird durch die Ergebnisse von Rüegg et al. [107] für das isotype $\text{Ni(en)}_2\text{Pd(CN)}_4$ bestätigt.

Nickel sitzt stets im Oktaeder aus sechs N-Atomen, die entweder vom bidentaten Ethylendiamin oder vom intermolekular verbrückenden Cyanid her stammen. Das Polyeder ist in allen Verbindungen punkto Bindungswinkel verzerrt. Dies hat seine Ursache zum einen in der Spannung des Chelatrings und zum anderen in der Gitterspannung, die mit zunehmendem Verknüpfungsgrad desselben auftritt.

Tab. 27. Ausgewählte Bindungswinkel am Nickel in [°] im Vergleich

Verbindung	N(en)-Ni-N(en)	N(en)-Ni-N(CN)	N(CN)-Ni-N(CN)
$\text{Ni(en)}_3\text{Pt(CN)}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	80.6(5) / 79.8(5) 81.2(5) / 81.1(5) 82.1(5) / 82.4(5)		
$\text{Ni(en)}_3\text{Pt(CN)}_4$	80.8(2) / 80.9(2) 81.8(2) / 81.7(3) 81.4(2) / 90.3(2) ¹		
$\text{Ni(en)}_2\text{Pt(CN)}_4$	83.5(1) / 82.5(5)	90.5(1) / 89.5(2) 90.0(1)	
$\text{Ni(en)}_1\text{Pt(CN)}_4$	83.5(3) / 77.1(2)	86.4(2) / 83.9(2) 88.1(2) / 85.8(1) 95.4(2) / 99.2(2)	86.3(3) / 85.7(1) 87.6(2) / 87.5(1) 97.7(2) / 102.3(1)

/ Literaturwerte entsprechen jeweils denjenigen der isotypen Verbindungen: $\text{Zn(en)}_3\text{Ni(CN)}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $\text{Zn(en)}_3\text{Ni(CN)}_4$ [104], $\text{Ni(en)}_2\text{Pd(CN)}_4$ [107] und $\text{Cd(en)}_1\text{Ni(CN)}_4$ [105].

¹ wahrscheinlich ein Druckfehler

Die Bindungsabstände bleiben über die Verbindungsreihe hinweg praktisch gleich und zeigen innerhalb des Fehlers keine signifikanten Abweichungen untereinander (Deformation der Koordination). Diese Beobachtungen sind konsistent mit denjenigen der Literatur (Tab. 28.).

Tab. 28. Bindungsabstände in [Å] im Vergleich

Verbindung	Ni-N	N-C(en)	C-C(en)	Pt-C	C-N(CN)
Ni(en) ₃ Pt(CN) ₄ · 1H ₂ O	2.12(1)	1.45(2)	1.50(2)	1.97(2)	1.10(2)
Ni(en) ₃ Pt(CN) ₄	2.123(5)	1.45(1)	1.40(1)	1.99(1)	1.12(1)
Ni(en) ₂ Pt(CN) ₄	2.096(3)	1.455(7)	1.398(8)	1.982(4)	1.137(5)
Ni(en) ₁ Pt(CN) ₄	2.095(6)	1.470(8)	1.54(1)	1.993(6)	1.142(7)
Ni(en) ₃ (NO ₃) ₂	[111]	1.50(3)	1.50(3)		
Ni(en) ₃ SO ₄	[112]	1.469(3)	1.525(3)		
Ni(en) ₂ Pd(CN) ₄	[107]	1.47(1)	1.46(2)		1.15(1)
Cd(en) ₂ Ni(CN) ₄	[105]	1.436(6)	1.445(7)		1.132(5)
Cd(en) ₁ Ni(CN) ₄	[105]	1.462(7)	1.511(8)		1.142(6)
Ni(NH ₃) ₂ Pt(CN) ₄	[77]	2.093(3)		1.99(1)	1.15(2)
K ₂ Pt(CN) ₄ · 3H ₂ O	[113]			1.986(2)	1.159(3)
BaPt(CN) ₄ · 4H ₂ O	[114]			1.987(2)	1.157(1)

Vergleichend lässt sich feststellen, dass die primäre Koordination der Metalle erhalten bleibt, dass aber der Gittertyp stark variiert. Er durchläuft in der Reihe des thermischen Abbaus den null- (isolierte Komplexe), ein- (Ketten) und dreidimensionalen Typ (raumliches Netz). Allein der zweidimensionale Fall (Schichten) fehlt, um der Vollständigkeit zu genügen. Dieser ist für Ethylendiamin als Ligand und Nickel als Zentralatom — Ethylendiamin müsste Nickel intermolekular verknüpfen: $\text{Ni-NH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-H}_2\text{N-Ni}'$ — bisher nicht bekannt. Diese zweite Modifikation von $\text{Ni(en)}_1\text{Pt(CN)}_4$ existiert aber als analoge Verbindung mit Ammoniak in $\text{Ni(NH}_3)_2\text{Pt(CN)}_4$ [77] und isotyp dazu in $\text{Ni(NH}_3)_2\text{Ni(CN)}_4$ [109]. Der Ersatz zweier Ammoniakmoleküle durch ein interplanar verknüpfendes Ethylendiamin ergibt eine ausgeprägte Wirtsgitterstruktur — Verschiebung der Ebenen aus quadratisch-planar über Cyanid verketteten Metallatomen von Lücke auf Deckung und Aufweitung des Schichtgitters auf beinahe das Doppelte (Ethylendiamin als tragende Stützsäule der Stockwerksebenen) — und es ist daher verständlich, wenn dieser Modifikationstyp erst durch geeignete Gastmoleküle stabilisiert, z.B. als Dibenzoat-Clathrat in $\text{Cd(en)}_1\text{Ni(CN)}_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$ [110], bestehen kann.

Die wichtigsten Kristalldaten der strukturell untersuchten Verbindungen sowie diejenigen der analogen bzw. isotypen Vertreter der Literatur sind in der das Kap. 4. abschliessenden Tab. 29. vergleichend zusammengefasst.

Tab. 29. Einkristalldaten der untersuchten Verbindungen im Literatur-Vergleich

RG		Ni(en) ₃ Pt(CN) ₄ [115]		Ni(en) ₃ Ni(CN) ₄ [106]		Zn(en) ₃ Ni(CN) ₄ [104]	
		·H ₂ O	Pbca	·H ₂ O	Pbca	·H ₂ O	Pbca
a	[Å]	15.817(3)	15.74(3)			11.680(4)	
b	[Å]	20.135(2)	19.83(4)			15.844(3)	
c	[Å]	11.735(1)	11.58(2)			19.981(6)	
Z		8	8			8	
D _o	[g/cm ³]	1.99(2)	1.53			1.54	
D _c	[g/cm ³]	1.977	1.54			1.53	
RG		Ni(en) ₃ Pt(CN) ₄ [115]		Ni(en) ₃ Ni(CN) ₄ [106]		Zn(en) ₃ Ni(CN) ₄ [104]	
		P2 ₁ /n	Pbca	P2 ₁ /n	Pbca	P2 ₁ /n	Pbca
a	[Å]	7.924(1)	7.928(6)			7.975(2)	
b	[Å]	15.252(1)	15.10(2)			15.170(5)	
c	[Å]	14.952(1)	14.91(4)			14.932(4)	
β	[°]	95.47(1)	96.2(1)			96.41(2)	
Z		4	4			4	
D _o	[g/cm ³]	1.99(2)	1.48			1.49	
D _c	[g/cm ³]	1.987	1.50			1.51	
RG		Ni(en) ₂ Pt(CN) ₄ [115]		Ni(en) ₂ Ni(CN) ₄ [105]		Ni(en) ₂ Pd(CN) ₄ [107]	
		P2 ₁ /n	Pbca	P2 ₁ /n	Pbca	P2 ₁ /n	Pbca
a	[Å]	7.192(1)	7.096(3)			7.174(10)	
b	[Å]	10.834(1)	10.682(6)			10.740(15)	
c	[Å]	10.147(2)	9.922(6)			10.135(15)	
β	[°]	115.21(1)	114.47(4)			115.0(5)	
Z		2	2			2	
D _o	[g/cm ³]	2.22(2)	1.65			1.83	
D _c	[g/cm ³]	2.220	1.66			1.83	
RG		Ni(en) ₁ Pt(CN) ₄ [115]		Cd(en) ₁ Ni(CN) ₄ [105]			
		Pbca	Pbca	Pbca	Pbca		
a	[Å]	8.704(1)	9.067(3)				
b	[Å]	10.018(2)	10.203(2)				
c	[Å]	11.098(3)	11.267(3)				
Z		4	4				
D _o	[g/cm ³]	2.87(2)	2.14(1)				
D _c	[g/cm ³]	2.868	2.14				

5. UNTERSUCHUNGEN DER THERMISCHEN ZERSETZUNGSREAKTIONEN

5.1. Apparatives und Experimentelles

5.1.1. Thermoanalyse

Gewichtsänderungen im Verlaufe thermischer Zersetzungsreaktionen wurden mit den Thermowaagen TGS-2/TADS und TGA 7 der Firma PERKIN-ELMER, Connecticut/USA erfasst. Beide Geräte erlauben ein nachträgliches Verarbeiten der magnetisch aufgezeichneten Daten, die Erstellung von Berechnungen bezüglich Gewicht und Temperatur und die Beurteilung von Stufenverlauf und Umsatzrate mittels zugehöriger Ableitung DTG (Differential-Thermogravimetry).

Zur Messung energetischer Effekte stand einerseits eine DTA-Anlage (Differential Thermal Analysis [116]) TA 2000 B der Firma METTLER AG, Greifensee/CH und andererseits ein DSC 7 (Differential Scanning Calorimetry [117]) der Firma PERKIN-ELMER, Connecticut USA zur Verfügung. Für Erklärungen bezüglich thermischer Analysemethoden, insbesondere unterschiedlicher Messprinzipien (DTA DSC) sei auf die einschlägige Literatur verwiesen, u.a. [118,119,120,121].

Simultane Messung von Gewichts- und Enthalpieänderungen erlaubt die kombinierte Waage TA 2000 C der Firma METTLER AG, Greifensee CH, welche gegebenenfalls auch das Arbeiten unter Vakuum- und Korrosivgasbedingungen ermöglicht.

Die gleichzeitige Erfassung fluchtiger Zersetzungsprodukte — Identifikation und qualitative Messung — neben der gewichts- bez. umsatzmässigen Verfolgung einer Reaktion ist für die genaue Abklärung des Vorgangs — beteiligte Reaktionspartner, chronologischer Ablauf, Kinetik, Mechanismus — von ausserster Wichtigkeit. Um kleinsten Probemengen, im Extremfall einzelne Einkristalle von einigen 100 µg, gerecht zu werden, empfiehlt sich die äusserst empfindliche Waage TGS-2 der Firma PERKIN-ELMER, Connecticut/USA im Wägebereich und das Quadrupolmassenspektrometer QMG 511 der Firma BALZERS, Balzers/FL im gasanalytischen Bereich. Die beiden Geräte wurden über eine Kapillare im Eigenbau

gekoppelt [77] und, um den hohen Ansprüchen punkto Atmosphäre zu genügen, vakuumtauglich modifiziert und mit diversen, definierten und variablen Gaseinlasssystemen versehen [122].

5.1.2. Heizröntgen

Kontinuierliche Pulveraufnahmen zwecks Identifizierung und Verifizierung der im thermischen Abbau durchlaufenen Phasen der jeweiligen Edukt-Verbindungen wurden mit der im Kapitel 4.1.1. bereits erwähnten Guinier-Lenné-Kamera vorgenommen.

5.1.3. Elektronenmikroskopie

Zur Aufklärung morphologischer Charakteristika im Aufbau erster Produktphasen konnte ein Rasterelektronenmikroskop STEREOSCAN S1 der Firma Cambridge Instruments, Cambridge/GB eingesetzt werden.

Es wurden jeweils die intakten, teil- (in der Grössenordnung von ca. 10 %) und vollständig zersetzten (100 %) Einkristalle hergestellt und rasterelektronenmikroskopisch untersucht. Die Auswahl geeigneter Einkristalle erfolgte unter der Stereolupe und die Kontrolle des Zersetzungsgrades thermogravimetrisch. Bei der Präparation auf beidseitig klebendes Scotchband wurde Kristallhabitus und kristallografische Orientierung berücksichtigt, um die geometrische Lage der zu untersuchenden Flächen zu gewährleisten. Anschliessend wurde mit Gold bedampft.

5.1.4. Lichtmikroskopie

Mikrofotografische Aufnahmen wurden je nach Anspruch mit Hilfe des Mikroskops VANOX und Fotozusatzes PM-10-A der Firma OLYMPUS OPTICAL Co./Ltd., Tokyo/J oder aber mit der Stereolupe M3 und Foto-Automat MPS 45 der Firma WILD Ltd., Heerbrugg/CH vorgenommen. Dabei konnte auf einen breiten Bestand an Zubehör wie Lichtquellen, Objektive, Filter und Fotookulare zurückgegriffen werden.

5.2. Thermoanalytische Untersuchungen

5.2.1. Thermogravimetrische Messungen



Abb. 14. zeigt das thermogravimetrische Verhalten von Triethylen-diaminnickeltetracyanoplatinatmonohydrat.

Aufgezeichnet sind einmal der Verlauf des Gewichts während eines kontinuierlichen Heizprogramms — TG-Kurve — und seine Ableitung nach der Zeit — DTG-Kurve — und zwar das Gewicht in [%] des Edukts gegen die Temperatur in [°C].

Die fünf auftretenden Gewichtsstufen lassen sich ausgezeichnet mit dem stöchiometrisch naheliegenden Abbau korrelieren, indem, bis auf die letzte, jeweils nur ein Ligand pro Stufe umgesetzt wird. Dank der zunehmenden Stabilität in der Reihenfolge des formelmässigen Ablaufs und der grossen Stabilitätsunterschiede der intermediär gebildeten Zwischenprodukte lassen sich die einzelnen Stufen, sogar mit der relativ hohen Heizrate von 20 °C/min, noch sauber auflösen. Es ergibt sich also die Reaktionsfolge von einer Entwässerung bei ca. 110 °C, gefolgt von drei Ethylendiaminverlusten bei 210 °C, 270 °C und 370 °C, entsprechend den Zersetzungen zu den angegebenen Zwischenprodukten.

Die fünfte und letzte Stufe, Abgabe der vier Cyanidliganden unter gleichzeitiger Bildung von metallischem Platin und Nickeloxid, setzt etwas abrupt und heftig ein. Dies liegt vor allem an der vorgegebenen Sauerstoffatmosphäre, die zur vollständigen und reproduzierbaren Nickeloxid-Bildung erforderlich ist, was wiederum für eine klare und eindeutige Auswertung vorausgesetzt werden muss. Im Luft- oder gar Stickstoffstrom ist der vollständige Umsatz zum Oxid jedenfalls nicht garantiert und eine numerische Auswertung damit weder zulässig noch möglich.

Die ermittelten Resultate der Gewichtsverluste ergeben gute Uebereinstimmung zu den berechneten und die zugehörigen "extrapolated onset"

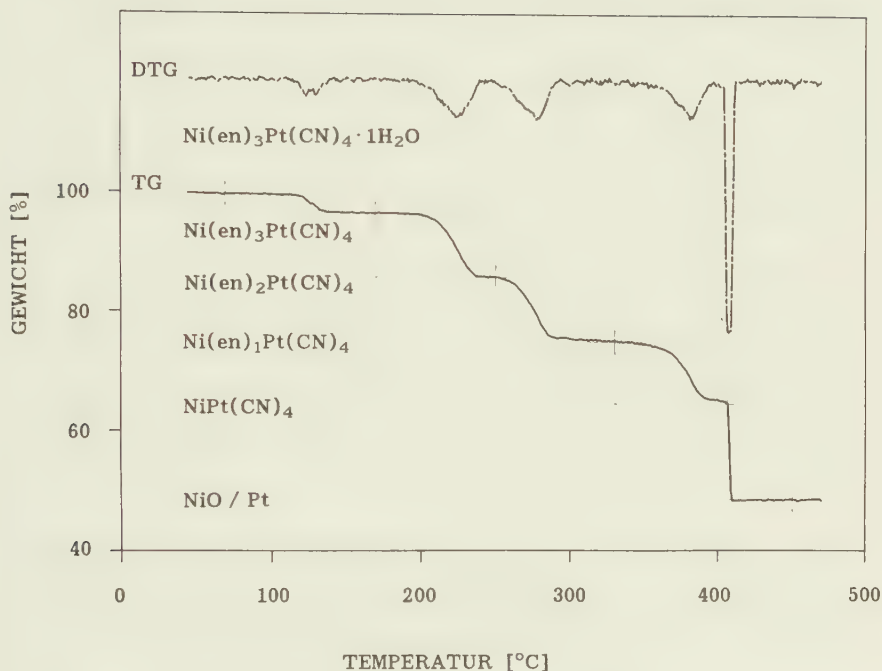
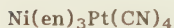


Abb. 14. Thermogravimetrische Aufzeichnung der Zersetzungsreihe von $\text{Ni(en)}_3\text{Pt(CN)}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. TG- und DTG-Kurve.

Einwaage : 1.467 mg
 Heizrate : 20 °C/min
 Atmosphäre : 30 ml/min O_2

Stufe		ΔG_o [%]	ΔG_c [%]	T_{eo} [°C]
I	$\text{Ni(en)}_3\text{Pt(CN)}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ni(en)}_3\text{Pt(CN)}_4$	3.28	3.23	121
II	$\text{Ni(en)}_3\text{Pt(CN)}_4 \rightarrow \text{Ni(en)}_2\text{Pt(CN)}_4$	10.7	10.8	212
III	$\text{Ni(en)}_2\text{Pt(CN)}_4 \rightarrow \text{Ni(en)}_1\text{Pt(CN)}_4$	10.6	10.8	263
IV	$\text{Ni(en)}_1\text{Pt(CN)}_4 \rightarrow \text{NiPt(CN)}_4$	10.5	10.8	368
V	$\text{NiPt(CN)}_4 \rightarrow \text{NiO} / \text{Pt}$	16.2	16.7	405

Temperaturen dokumentieren die thermischen Stabilitäten der im Verlauf des Experimentes durchlaufenen Zwischenprodukte. Diese sind bei den entsprechenden Gewichtsplateaus — stabiler Bereich — der TG-Kurve vermerkt.



Die thermogravimetrische Aufzeichnung für Triethylendiaminnickeltetracyanoplatinat ist in Abb. 15. dargestellt.

Wiederum lassen sich die gemessenen Gewichtsänderungen anhand des Reaktionsschemas mit einem schrittweisen Ligandverlust exakt interpretieren, ausgenommen die letzte Stufe, wo formal vier Cyanide abgegeben und ein Sauerstoff aufgenommen werden. Die Zersetzungsstufen präsentieren sich gut aufgelöst und entsprechend dem jeweils gleichbleibenden Verlust von einem Ethylendiamin für die ersten drei Schritte mit einer einheitlichen Gewichtsabnahme von je 11.15 %.

Das Edukt erweist sich bis 220 °C stabil, bevor es das erste Ethylendiamin abgibt. Die zweite Abgabe erfolgt bei ca. 270 °C zum Monoethylendiamin und die dritte bei 360 °C zum Tetracyanoplatinat, welches schliesslich in der letzten, komplexen Stufe Nickeloxid und Platin formiert.

Die gemessenen Gewichtsverluste sind erneut in guter Uebereinstimmung mit der Theorie und die Reaktionstemperaturen vergleichbar mit denjenigen korrespondierender Stufen des Hydrats.

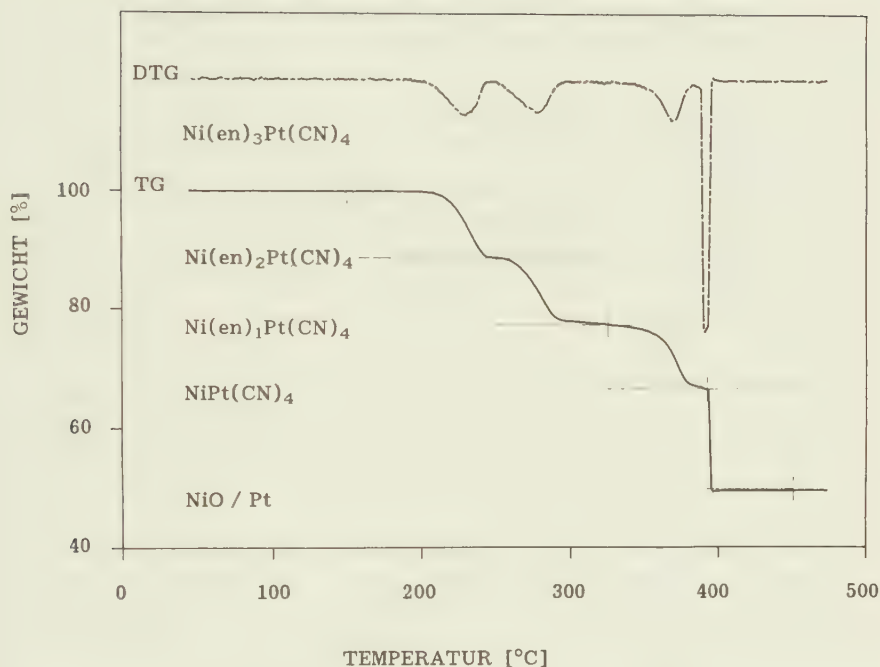


Abb. 15. Thermogravimetrische Aufzeichnung der Zersetzungsreihe von $\text{Ni(en)}_3\text{Pt(CN)}_4$. TG - und DTG - Kurve.

Einwaage : 4.111 mg
 Heizrate : 20 °C/min
 Atmosphäre : 30 ml/min O_2

Stufe			ΔG_o [%]	ΔG_c [%]	T_{eo} [°C]
II	$\text{Ni(en)}_3\text{Pt(CN)}_4$	→ $\text{Ni(en)}_2\text{Pt(CN)}_4$	11.3	11.15	218
III	$\text{Ni(en)}_2\text{Pt(CN)}_4$	→ $\text{Ni(en)}_1\text{Pt(CN)}_4$	11.2	11.15	265
IV	$\text{Ni(en)}_1\text{Pt(CN)}_4$	→ NiPt(CN)_4	11.0	11.15	361
V	NiPt(CN)_4	→ NiO / Pt	16.9	16.4	392

$\text{Ni(en)}_2\text{Pt(CN)}_4$

Den gewichtsmässigen Verlauf der thermischen Zersetzung von Diethylendiaminnickeltetracyanoplatinat illustriert Abb. 16.

Die beiden verbleibenden Ethylendiamine werden nacheinander in zwei getrennten Stufen zu je 12.5 % Gewichtsverlust abgegeben. Das Edukt zeigt erhöhte thermische Stabilität und zersetzt sich erst ab etwa 300 °C zum Ethylendiamin- und ab 400 °C zum Tetracyanoplatinat. Die Zersetzungstemperaturen belegen grob die Zugehörigkeit der Stufen zur zweiten und dritten Ethylendiaminabgabe der beiden vorangegangenen Verbindungen (Stufe III und IV).

Allein die Temperaturerhöhung der primären Zersetzung illustriert ein für dynamische Experimente an Einkristallen bekanntes Phänomen, nämlich signifikante Verschiebung des Reaktionsbeginns zu höheren Temperaturen für das unzersetzte, einkristalline Edukt. Muss der Weg aus dem intakten Kristall für das flüchtige Produkt im primären Schritt erst geschaffen werden, so kann dieser in einem nachfolgenden, sekundären als Weg des geringsten Widerstandes quasi begangen werden. Dies drückt sich in den beobachteten, unterschiedlichen Reaktionstemperaturen formal gleicher Vorgänge aus, je nach Vorgeschichte (noch intakter oder bereits zersetzter Einkristall) des Edukts.

Dass sekundäre und gegebenenfalls auch weitere Zersetzungsreaktionen tatsächlich vorgegebene, primär entstandene Wege bevorzugt begehen, können Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahmen der Folgereaktionen (Kap. 5.5.3.) anschaulich dokumentieren, indem korrespondierende Stufen (III und IV) grundsätzlich unterschiedliche, zur primären Zersetzungsreaktion aber jeweils exakt pseudomorphe Erscheinungscharakteristika der Reaktionsmorphologie zeigen.

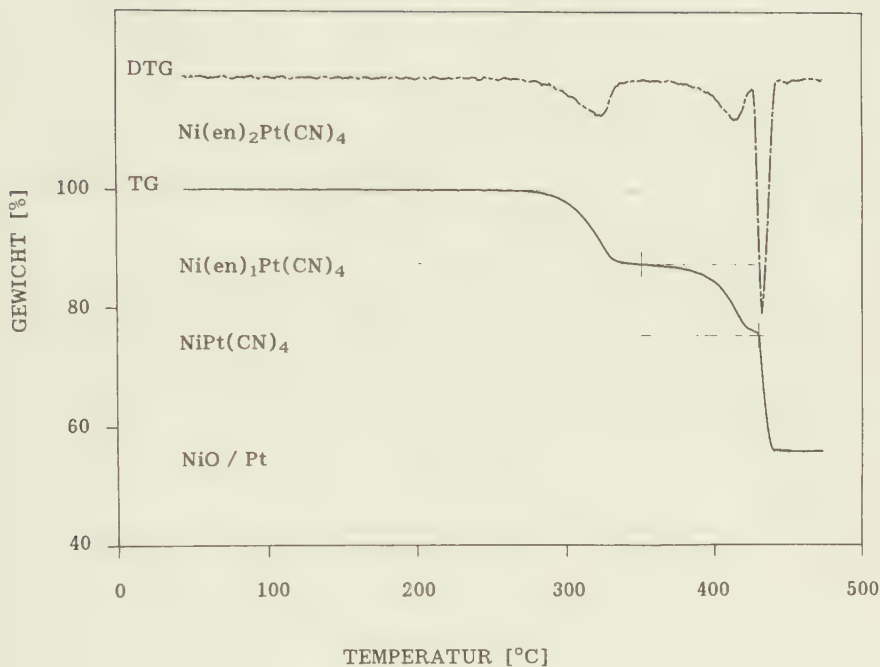


Abb. 16. Thermogravimetrische Aufzeichnung der Zersetzungsreihe von $\text{Ni(en)}_2\text{Pt(CN)}_4$. TG - und DTG - Kurve.

Einwaage : 2.997 mg
 Heizrate : 20 °C/min
 Atmosphäre : 30 ml/min O_2

Stufe			ΔG_o [%]	ΔG_c [%]	T_{eo} [°C]
III	$\text{Ni(en)}_2\text{Pt(CN)}_4$	→ $\text{Ni(en)}_1\text{Pt(CN)}_4$	12.5	12.5	297
IV	$\text{Ni(en)}_1\text{Pt(CN)}_4$	→ NiPt(CN)_4	12.1	12.5	397
V	NiPt(CN)_4	→ NiO / Pt	19.1	18.4	428

Ni(en)1Pt(CN)_4

In Abb. 17. ist das thermogravimetrische Verhalten von Ethylendiaminnickeltetracyanoplatinat festgehalten.

Die Zunahme der Reaktionstemperatur für den Zersetzungsschritt des letzten Ethylendiamins (Stufe IV) auf etwa 420 °C, aus den eben dargestellten Gründen, erlaubt unter den gegebenen experimentellen Bedingungen keine Auflösung der beiden letzten Stufen mehr.

Die Ethylendiaminstufe und die Cyanidzersetzung gehen unter der vorliegenden Sauerstoffatmosphäre nahtlos ineinander über und es bleibt nur ein globaler Gewichtsverlust von 35.5 % festzustellen. Die Auflösung der beiden Stufen lässt sich gegebenenfalls durch peinlich genauen Ausschluss des Restluftsaurestoffs bewerkstelligen (vergl. Abb. 25.).

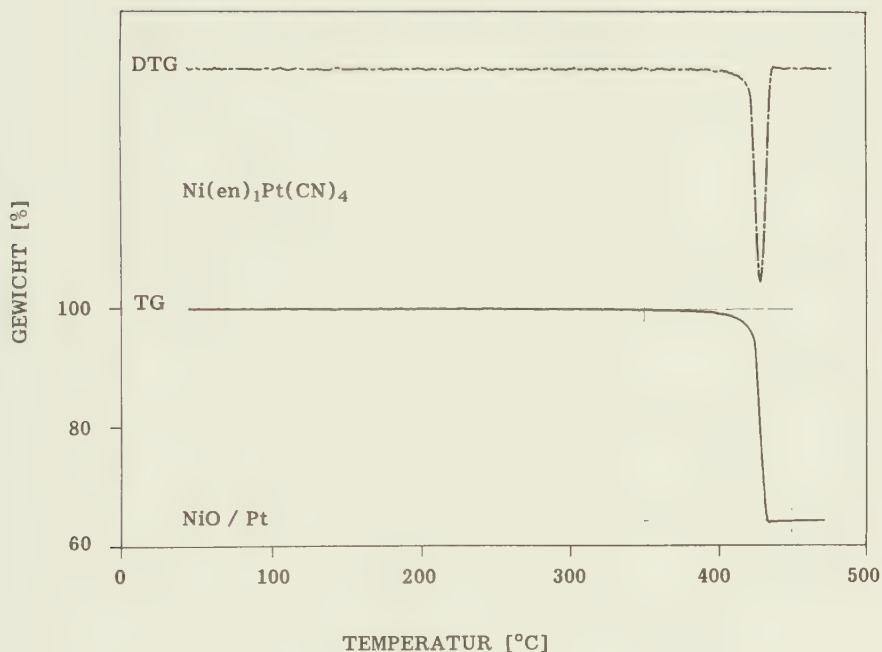


Abb. 17. Thermogravimetrische Aufzeichnung der Zersetzungsreihe von $\text{Ni(en)}_1\text{Pt(CN)}_4$. TG - und DTG - Kurve.

Einwaage : 3.496 mg
 Heizrate : 20 °C/min
 Atmosphäre : 30 ml/min O_2

Stufe	ΔG_o [%]	ΔG_c [%]	T_{eo} [°C]
IV+V $\text{Ni(en)}_1\text{Pt(CN)}_4 \rightarrow \text{NiO} / \text{Pt}$	35.6	35.5	423

5.2.2. DSC - Messungen

Abb. 18. zeigt die vier zur Diskussion stehenden Verbindungen, betreffend ihres energetischen Verhaltens während der thermischen Zersetzung, im direkten Vergleich. Es wurde deshalb, im Bestreben die unterschiedlichen Einwaagen auszugleichen, eine relative Leistungsskala gewählt und die vier Substanzen ihrem Zersetzungsgrad gemäss untereinander angeordnet.

Die aufgezeichneten DSC-Kurven zeigen in allen vier Fällen und für alle Reaktionen durchwegs endothermes Verhalten. Alle Zersetzungsreaktionen verbrauchen also Energie, die im Experiment zugeführt werden muss.

Der Hinweis auf Restsauerstoff ist deshalb angebracht, weil der Proberaum der DSC 7000 Anlage zu dessen Vermeidung nicht evakuiert werden kann und alle Aufzeichnungen die beiden letzten Stufen — dritte und letzte Ethylendiamin-Abgabe und Cyanidzersetzung — in der Folge nicht auflösen, was die Anwesenheit von Sauerstoff voraussetzt.

Die aufgelösten, aber vergleichbar schwachen Peaks der ubrigen Stufen sind zur besseren Illustration je 5-fach vergrössert angegeben. Das Erscheinungsbild, wie auch die numerische Auswertung der Stufen II und III sind untereinander wie zwischen den Proben innerhalb der Toleranz durchaus vergleichbar.

Der etwas unruhige Verlauf des Entwässerungspeaks ist gerade für Dehydrationsvorgänge an Einkristallen bekannt und damit erklärbar, dass mit fortschreitendem Reaktionsverlauf im Kristall Hohlräume mit erhöhtem Wasserdampfdruck entstehen, der die Rückreaktion begünstigt und eine Art Zersetzungsverzug auslöst. Zudem können beim anschliessenden Zerspringen und Aufplatzen dieser Kavitäten in den Kristallen die Wärmekontakte kurzzeitig unterbrochen werden. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der entsprechenden Dehydration belegen phänomenologisch diesen Sachverhalt (Kap. 5.5.1.).

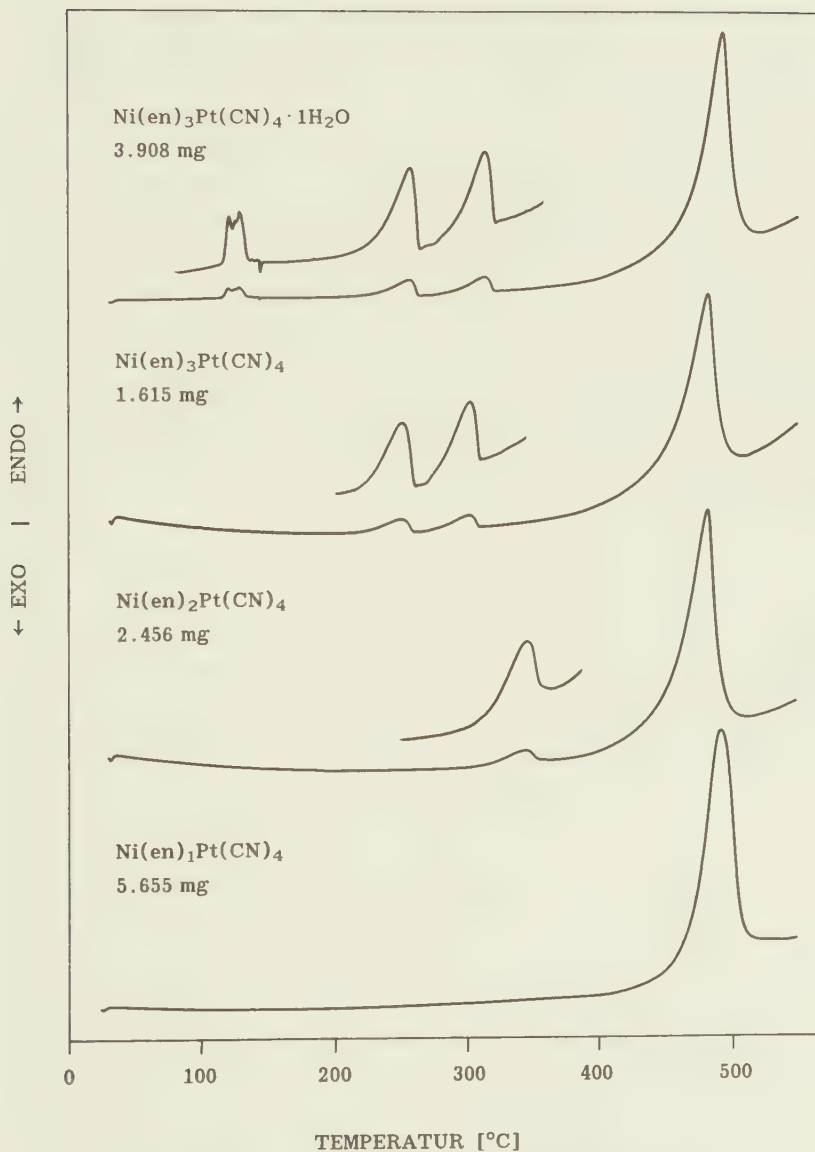


Abb. 18. DSC-Kurven an Einkristallen im direkten Vergleich
 Heizrate : 20 °C/min
 Atmosphäre : 30 ml/min N_2 (O_2 -Rest)
 Vergrößerung : 5 - fach

Dass Reaktionen mit flüchtigen Produkten Abhängigkeiten von deren Partialdrücken zeigen, ist im Rahmen des Prinzipes nach LeChatelier interpretierbar und insbesondere für spezielle Erscheinungsformen der Entwässerung als Smith-Topley-Effekt [125] bekannt.

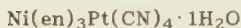
Enthalpiewerte und onset-Temperaturen der detektierten Reaktionen sind in der das thermoanalytische Kapitel abschließenden Tab. 29. unter Einbezug der Resultate aus den thermogravimetrischen Untersuchungen zusammengestellt.

Die Reaktionsenthalpien sind unter den Proben und/oder zwischen korrespondierenden Reaktionenstufen in der Toleranz durchaus vergleichbar. Die onset-Temperaturen bewegen sich um Werte, wie sie thermogravimetrische Messungen bereits haben feststellen lassen und sind damit konsistent.

Tab. 30. Zusammenstellung der wichtigsten Thermoanalyse-Ergebnisse

Stufe	Methode	Ni(en) ₃ Pt(CN) ₄ · H ₂ O				Ni(en) ₃ Pt(CN) ₄				Ni(en) ₂ Pt(CN) ₄				Ni(en) ₁ Pt(CN) ₄			
		$\Delta G_o / \Delta G_c$	T_{eo}	ΔH	[J/g]	$\Delta G_o / \Delta G_c$	T_{eo}	ΔH	[J/g]	$\Delta G_o / \Delta G_c$	T_{eo}	ΔH	[J/g]	$\Delta G_o / \Delta G_c$	T_{eo}	ΔH	[J/g]
		%	[°C]			%	[°C]			%	[°C]			%	[°C]		
I	-H ₂ O	3.28/3.23	121														
	DSC		115	60													
II	-1.en	10.7/10.8	212			11.3/11.2	218										
	DSC		230	160			225	158									
III	-2.en	10.6/10.8	263			11.2/11.2	265			12.5/12.5	297						
	DSC		290	135			275	143			320	145					
IV	-3.en	10.5/10.8	368			11.0/11.2	361			12.1/12.5	397						
	DSC		-	-			-	-			-	-					
V	-4CN	16.2/16.7	405			16.9/16.4	392			19.1/18.4	428			-	-		
	+O		-	-			-	-			-	-					
IV+V	TG	-	-	-		-	-	-		-	-	-					
	DSC		465	2750			450	2790			455	3090		35.6/35.5	423		
															470	3790	

5.3. Guinier-Lenné-Aufnahmen



Die Röntgen-Heizaufnahme (Abb. 19.) mit der Guinier-Lenne-Kamera soll in Uebereinstimmung zur Thermogravimetrie die entsprechenden Phasen und -änderungen aufzeigen und belegen.

Der Temperaturbereich reicht von Raumtemperatur bis etwas über 400 °C und erfasst damit jeweils die vollständige Zersetzungsreihe. Die zu tieferen Werten verschobenen Temperaturen der Phasenänderungen im Vergleich zu den thermoanalytisch ermittelten Daten, lassen sich durch die fast isothermen Bedingungen von 1/4 °C/min (gegenüber 20 °C/min) erklären. Dies natürlich, um auf die erforderliche Belichtungszeit und Auflösung der kontinuierlichen Aufnahmen zu kommen.

Eine in der Grössenordnung mögliche Zuordnung der Pulverlinien erlaubt die in [Å] skalierte Abszisse der d-Werte.

Die Identifizierung der im Heizprogramm durchlaufenen Phasen bestätigt den thermogravimetrisch angezeigten Verlauf des thermischen Abbaus über die jeweils um eine Ligandeneinheit verminderten Zwischenprodukte in aufgelösten Einzelschritten von je einer Ligandabgabe. Ausser in der letzten Stufe, wo der Verlust der vier Cyanide und die Umwandlung zum Nickeloxid und Platin wiederum unaufgelöst in einem Schritt ablaufen.

Nur für die Entwässerung zeigt der Phasenverlauf der Aufnahme eine Unregelmässigkeit, in Form einer zusätzlich auftretenden Phase. Sie ist mit Triäthylendiaminnickeltetracyanoplatinat II bezeichnet, und es handelt sich in der Tat um eine Vorphase des entwässerten Produkts, die vorgängig bei der Dehydration entsteht, um später dann in die bekannte und stabilere Modifikation überzugehen.

Dieser Sachverhalt blieb anfänglich unklar, da sowohl TG, als auch DSC keinen entsprechenden Effekt aufwiesen. Zudem konnte diese II. Modifikation auch nie isoliert und röntgenografisch nachgewiesen werden, ausser eben mit Guinier-Lenné- oder auch Simon-Aufnahmen, welche in der Folge

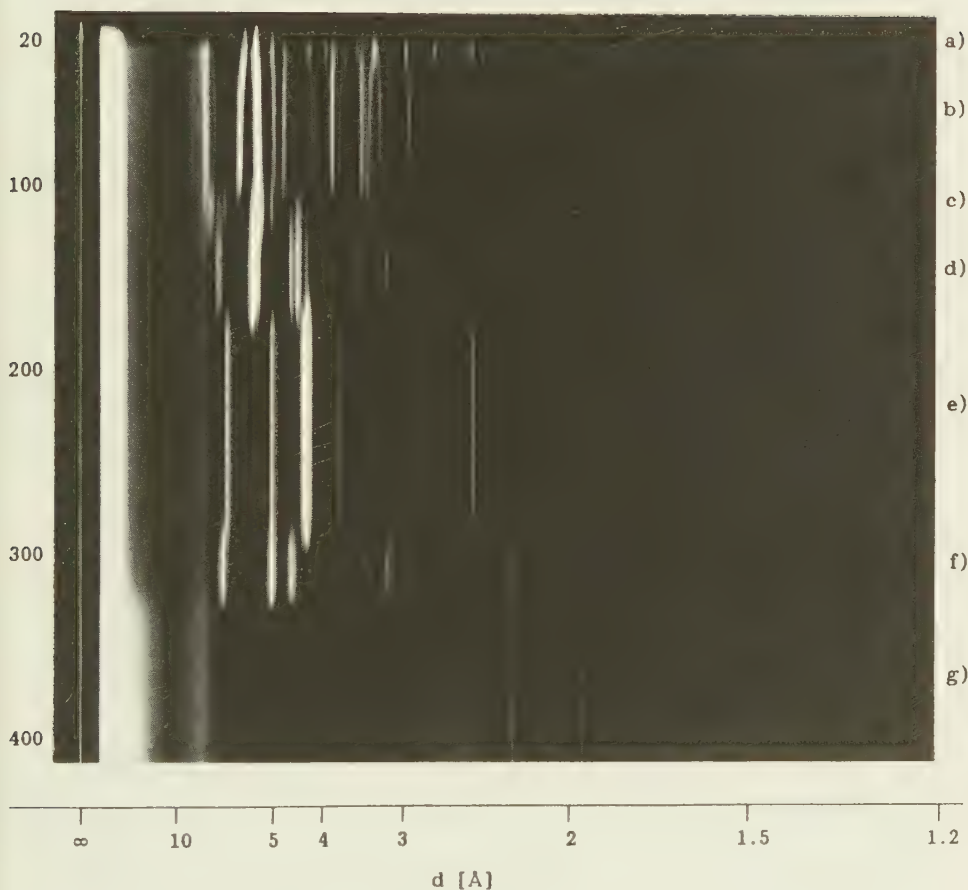


Abb. 19. Guinier-Lenné-Aufnahme von $\text{Ni(en)}_3\text{Pt(CN)}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Strahlung	:	$\text{CuK}\alpha$	
Heizrate	:	0.25	°/min
Filmvorschub	:	5	mm/h
Schlitzbreite	:	5	mm

a) $\text{Ni(en)}_3\text{Pt(CN)}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
 b) $\text{Ni(en)}_3\text{Pt(CN)}_4 \text{ II}$
 c) $\text{Ni(en)}_3\text{Pt(CN)}_4$
 d) $\text{Ni(en)}_2\text{Pt(CN)}_4$

e) $\text{Ni(en)}_1\text{Pt(CN)}_4$
 f) NiPt(CN)_4
 g) Pt / NiO

den Uebergang vom Monohydrat zur Phase II als irreversibel, d.h. beim Abkühlen als stabil zeigten. Pulveraufnahmen isolierter Proben enthielten aber stets lediglich die Linien des Monohydrats, des bekannten Dehydrats oder gegebenenfalls Gemisch der beiden, nie aber diejenigen der Phase II.

Durch eine Reihe von Experimenten wurde die Erklärung schliesslich wie folgt gefunden. Die Phase II ist an Luft nicht stabil und zwar derart, dass sie zumindest innert Minuten rehydratisiert. Da die Heizkamas mit Stickstoff gespült wurden, konnte die fragliche Phase hier erfasst werden, reagierte aber sofort zum Hydrat zurück, sobald feuchter Luft Zutritt gewährt wurde, also z.B. die Probe für weitere Untersuchungen isoliert wurde.

Dass sich die TG-Kurve gegenüber der Phasenumwandlungen insensitiv verhält, entspricht der Erwartung. Das Fehlen eines DSC-Effektes aber kann nur dahingehend erklärt werden, dass der an und für sich schwache Energieinhalt von Phasenumwandlungen, hier begünstigt durch den überaus schleppenden Verlauf, sich unter der Basislinie verliert.

$\text{Ni(en)}_3\text{Pt(CN)}_4$

Die Guinier-Lenné-Aufnahme in Abb. 20. zeigt Triethylendiaminnickeltetracyanoplatinat unter den gleichen Aufnahmebedingungen wie für das Monohydrat.

Die Phasen verfügen alle über einen aufgelösten Existenzbereich, und Anzahl und Abfolge sind in voller Uebereinstimmung diesmal mit dem aus der Gewichtskurve zu erwartenden thermischen Abbau über das Di- und Monoethyldiamin- zum Nickeltetracyanoplatinat, bis schliesslich hin zum metallischen Platin und Nickeloxid.

Zu den beiden Endprodukten gilt es anzumerken, dass sie auf diesen Aufnahmen jeweils nicht mehr nachzuweisen sind, sei es, weil sie sich nach und nach, unter der Einwirkung mehrere Zersetzungen, vom Träger lösen oder sei es, weil sie zum Schluss so feinteilig vorliegen, dass die Linien infolge massiver Verbreiterung diffus verschwimmen; dies für den Fall des Nickeloxids.

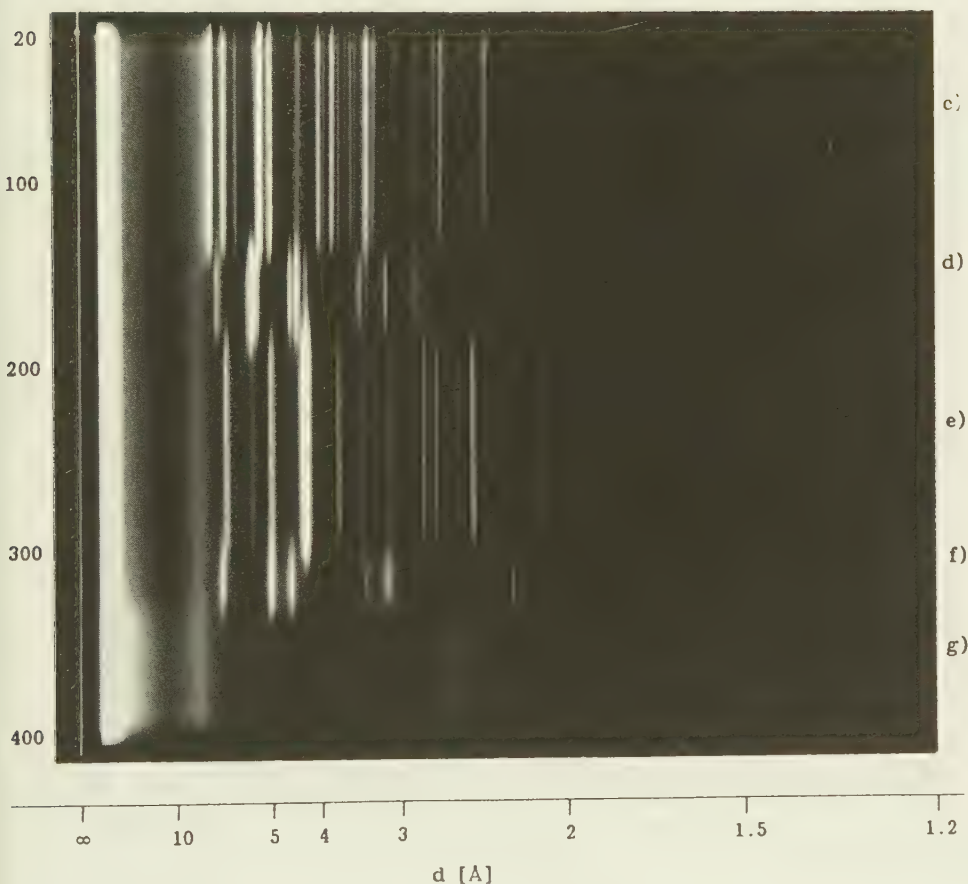


Abb. 20. Guinier - Lenné - Aufnahme von $\text{Ni(en)}_3\text{Pt(CN)}_4$

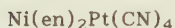
Strahlung :	$\text{CuK}\alpha$	
Heizrate :	0.25	$^{\circ}/\text{min}$
Filmvorschub :	5	mm/h
Schlitzbreite :	5	mm

c) $\text{Ni(en)}_3\text{Pt(CN)}_4$
 d) $\text{Ni(en)}_2\text{Pt(CN)}_4$
 e) $\text{Ni(en)}_1\text{Pt(CN)}_4$

f) NiPt(CN)_4
 g) Pt / NiO

Platinlinien lassen sich zwar einwandfrei identifizieren, können aber nicht zweifelsfrei dem Edukt zugeordnet werden, weil das Träger-Netzchen aus Platin diese sowieso erzeugt.

Die beiden Endprodukte sind jedoch isoliert und anhand von Kontrollaufnahmen gesichert worden.



Die röntgenografische Auflösung der Zersetzungsreihe von Diethylen-diamminnickeltetracyanoplatinat ist in Abb. 21. dargestellt.

Anhand der Zuordnung der Pulverlinien lassen sich die Phasen des Eduktes und der beiden Zwischenprodukte, Ethylendiamin- und Tetracyanoplatinat in sauber getrennten Temperaturbereichen verifizieren. Auch die Endprodukte dürfen, im Sinn der vorgängig gemachten Ausführungen, als gesichert gelten.

Das Edukt zeigt sich thermisch wesentlich stabiler als die bereits behandelten Vorläufer und bestätigt damit die Zuordnung der beiden, gestaffelt ablaufenden Ethylendiaminzersetzungen zu den Stufen III und IV entsprechend dem Verlust des zweiten und dritten Diaminliganden der vorhergehenden Verbindungen.

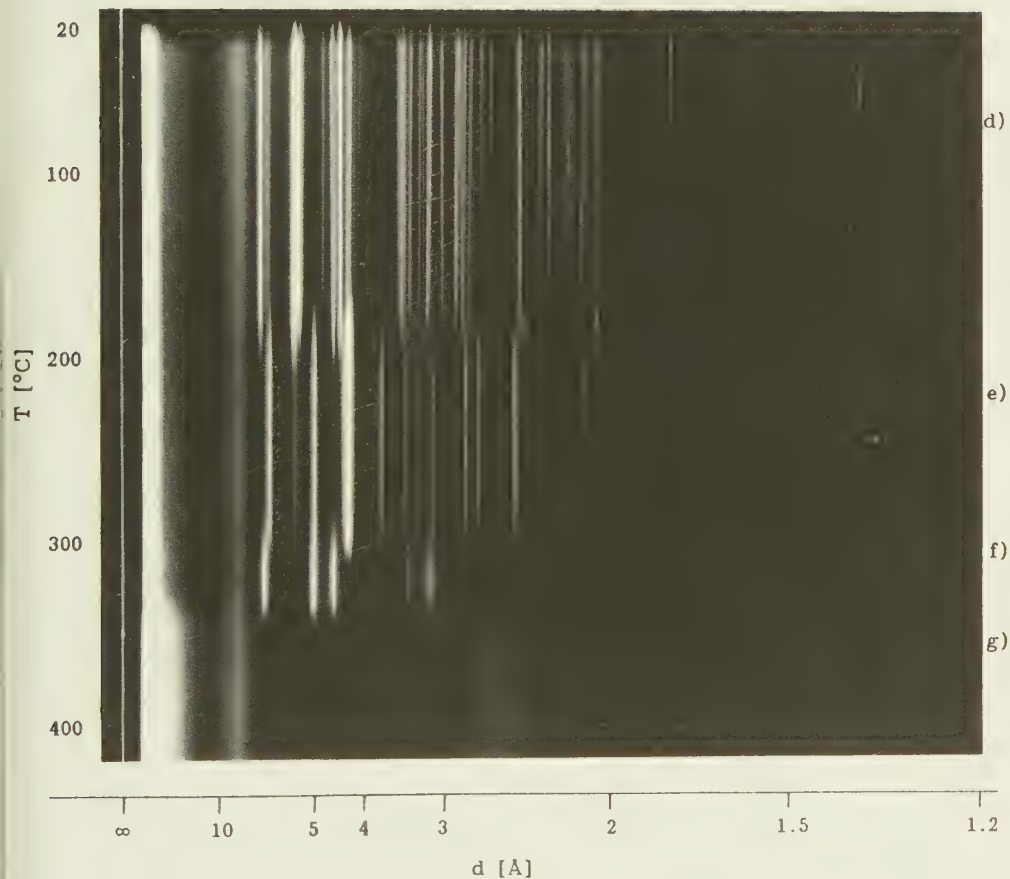


Abb. 21. Guinier - Lenné - Aufnahme von $\text{Ni(en)}_2\text{Pt(CN)}_4$

Strahlung	:	$\text{CuK}\alpha$	
Heizrate	:	0.25	$^{\circ}/\text{min}$
Filmvorschub	:	5	mm/h
Schlitzbreite	:	5	mm

d) $\text{Ni(en)}_2\text{Pt(CN)}_4$

e) $\text{Ni(en)}_1\text{Pt(CN)}_4$

f) NiPt(CN)_4

g) Pt / NiO

Ni(en)Pt(CN)_4

Abb. 22. gibt die Guinier-Lenné-Aufnahme von Ethylendiamminnickeltetracyanoplatinat wieder.

Der Stabilitätsbereich des letzten Edukts präsentiert sich praktisch über den ganzen Aufnahmebereich, um dann in der Gegend von vierhundert Grad in einer Stufe direkt in die Endprodukte Nickeloxid und Platin überzugehen. Die Ethylendiamin- und Cyanidzersetzung sind in der bereits bekannten Art unaufgelöst und Tetracyanoplatinat als Zwischenprodukt für die Zersetzung des vorliegenden letzten Edukts nicht mehr nachweisbar.

Dies bestätigt den Reaktionsablauf wie ihn die thermogravimetrische Aufzeichnung nahelegt.

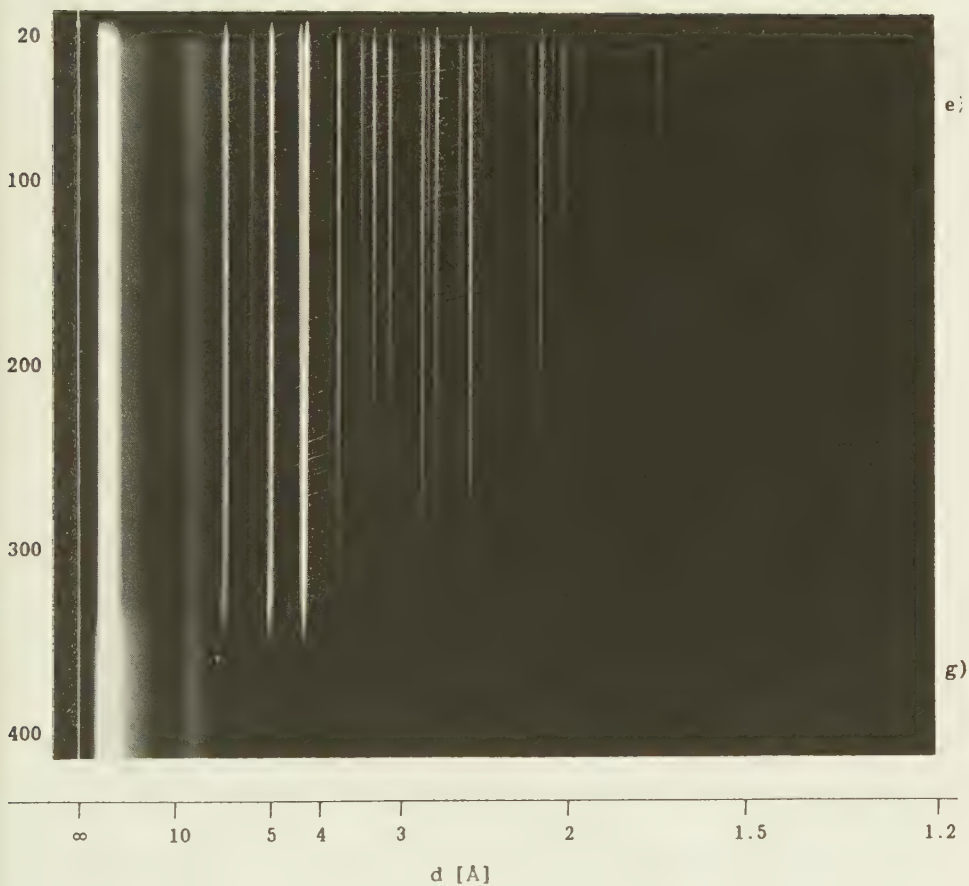


Abb. 22. Guinier - Lenné - Aufnahme von $\text{Ni(en)}_1\text{Pt(CN)}_4$

Strahlung	:	$\text{CuK}\alpha$	
Heizrate	:	0.25	$^\circ/\text{min}$
Filmvorschub	:	5	mm/h
Schlitzbreite	:	5	mm

e) $\text{Ni(en)}_1\text{Pt(CN)}_4$

g) Pt / NiO

5.4. TG / MS - Untersuchungen

Die Erfassung der flüchtigen Produkte, wie sie im Verlauf des thermischen Abbaus der diversen Verbindungen anfallen, erfolgte massenspektrometrisch. Gleichzeitig wurde der Reaktionsgrad gravimetrisch mitverfolgt, um eine eindeutige Zuordnung gewährleisten zu können.

Die klare Identifikation der flüchtigen Reaktionsprodukte im Verlauf thermischer Zersetzungen ist zu deren Charakterisierung sowie der Reaktionsstöchiometrie von ausschlaggebender Bedeutung. Die zumindest qualitativ kontinuierliche Verfolgung ihrer Freisetzung gibt wichtige und notwendige Hinweise zum Reaktionsablauf und erlaubt Beurteilungen in Bezug auf Mechanismus und Kinetik der Zersetzung, insbesondere der Konsistenz mit anderen, vorzugsweise quantitativen Messungen.

Für die Dehydration liegen die Verhältnisse relativ einfach. Wasser liefert bei der Standard-Einstellung, wie sie die Fa. Balzers für ihr Quadrupolmassenspektrometer empfiehlt, ein Spektrum mit den Massen 16, 17 und 18 im Verhältnis 1 : 3 : 10.

Das Fragmentierungsverhalten von Ethylendiamin erweist sich dagegen als wesentlich vielfältiger und komplizierter. Der primäre Massepeak ist für Amine in der Regel schwach. Das Hauptfragment bildet die Spaltung zwischen α - und β -Kohlenstoff, was sich hier gleich doppelt effektiv auswirkt, weil diese Fragmentierung symmetrisch verläuft [123,124].

Daneben relevant bleibt die Abspaltung der Amingruppe. Es gibt drei bekannte und hier auch detektierte Möglichkeiten. M-16, M-17 und M-18 und, da es sich um ein Diamin handelt, die Wiederholungen davon. Damit ergeben sich die drei angegebenen Sets von Massen.

Hauptfragment	$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2$	30		
	$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$	60		
M-16		16	28	(44)
M-17		17	26	(43)
M-18		18	24	42

Fett gedruckte Massen sind von gleicher, erster Grössenordnung, normal gedruckte mindestens eine Grössenordnung schwächer und diejenigen in Klammern nicht mehr nachweisbar.

Im letzten Fall ist wohl eher Rekombination im Rezipienten des Massenspektrometers als Fragmentierung von Bedeutung, was auch der Grössenordnungsunterschied innerhalb der Serie nahelegt.

Zur massenspektrometrischen Aufzeichnung der Ethylendiaminabgabe wurden die Massen 17, 26 und 30 für geeignet taxiert und verfolgt.

$\text{Ni(en)}_3\text{Pt(CN)}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Die Messkurven für das Monohydrat sind in Abb. 23. zusammengestellt. Da es sich um qualitative Aussagen handelt, sind auf der Ordinaten keine Einheiten aufgetragen. Die Abszisse zeigt die zugehörigen Reaktionstemperaturen der thermischen Zersetzungen, die während des Heizprogramms durchlaufen werden.

Die grob punktierte TG-Kurve zeigt den bekannten Verlauf mit den Gewichtsstufen für die Abgaben von Wasser und den drei Ethylendiaminen in Serie.

Die letzte Stufe zum Platin und Nickeloxid entfällt in diesen Experimenten, d.h. die Zersetzung wird zu wesentlich höheren Temperaturen (ca. 500 °C) verschoben, da sie unter Sauerstoffausschluss durchgeführt wurden, indem der Proberaum vorgängig mehrmals evakuiert und mit Inertgas gespült wurde.

Die aufgezeichneten MS-Signale entsprechen den Massen 30, 18 und 17. In der ersten Zersetzungsstufe lässt sich die flüchtige Komponente Wasser anhand der Massen 18 und 17 im zugehörigen Verhältniss 10 : 3 zweifelsfrei nachweisen.

Die folgenden beiden Stufen für Ethylendiamin zeigen die Charakteristik, wie sie aus den einleitend gemachten Ausführungen hervorgehen. Die Masse 30 wird als stärkste detektiert, 17 und 18 zeigen in etwa gleiche Intensität und alle drei sind von gleicher Grössenordnung.

Die massive Intensitätsumkehr im letzten Schritt deutet darauf hin, dass bei der im Heizprogramm inzwischen erreichten Temperatur von 400 °C der thermische Abbau des Ethylendiamins stattgefunden hat. In Uebereinstimmung dazu nehmen auch die Massen 16 und 26 ($\text{M} - 2 \times 17$) zu.

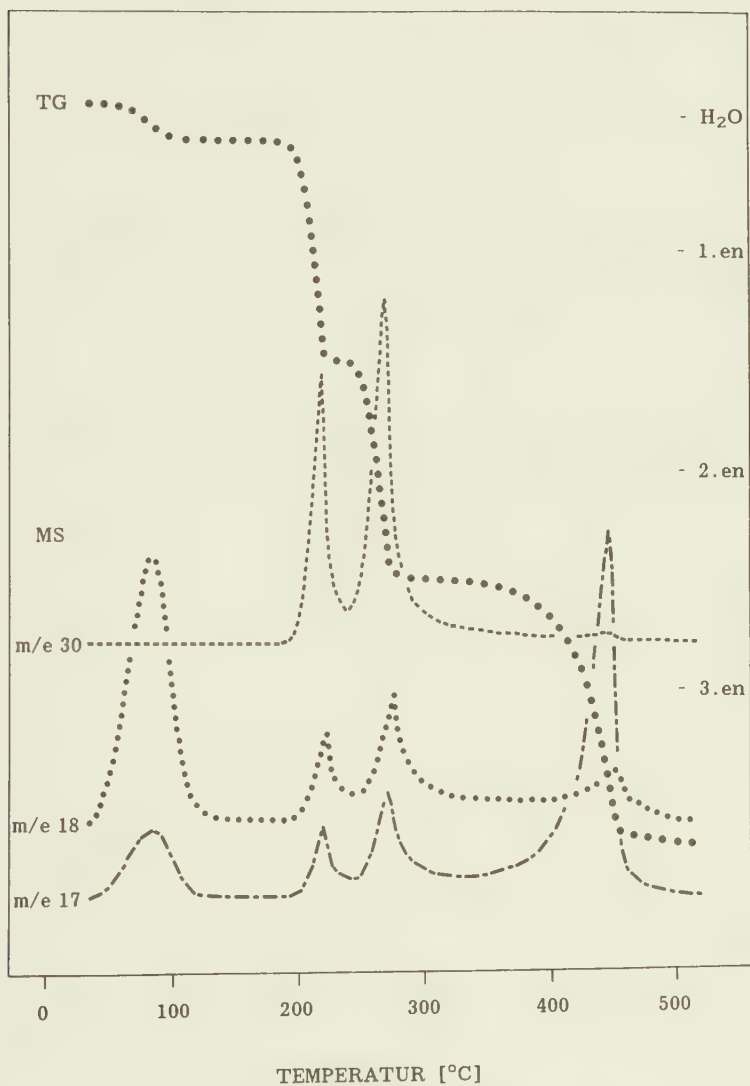


Abb. 23. Simultane gravimetrische und massenspektrometrische Erfassung der thermischen Zersetzung von $\text{Ni(en)}_3\text{Pt(CN)}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Einwaage :	4.575	mg
Heizrate :	5	°C/min
Atmosphäre :	30	ml/min N ₂ (O ₂ -Ausschluss)

$\text{Ni(en)}_3\text{Pt(CN)}_4$

Die Ergebnisse der simultanen gravimetrischen und massenspektrometrischen Verfolgung der thermischen Zersetzungsvorgänge von Triethylen-diaminnickeltetracyanoplatinat sind in Abb. 24. festgehalten.

Gewichtskurve und Massensignale korrespondieren einwandfrei und lösen die drei Ethylendiaminverluste in bereits gewohnter Manier klar auf. Die aufgezeichneten Massen 30, 17 und 26 sind für die beiden ersten Stufen erwartungsgemäss proportional zueinander und zwar mit einem Verhältnis von ca. 10 : 3 : 1.

In der letzten Stufe erneut praktischer Wegfall des Massepeaks 30 unter gleichzeitiger Zunahme der leichteren Massen, infolge der erwähnten thermischen Zersetzung des flüchtigen Produkts. Die Massen 17 und 26 bleiben im Verhältnis von ca. 3 : 1 proportional zueinander.

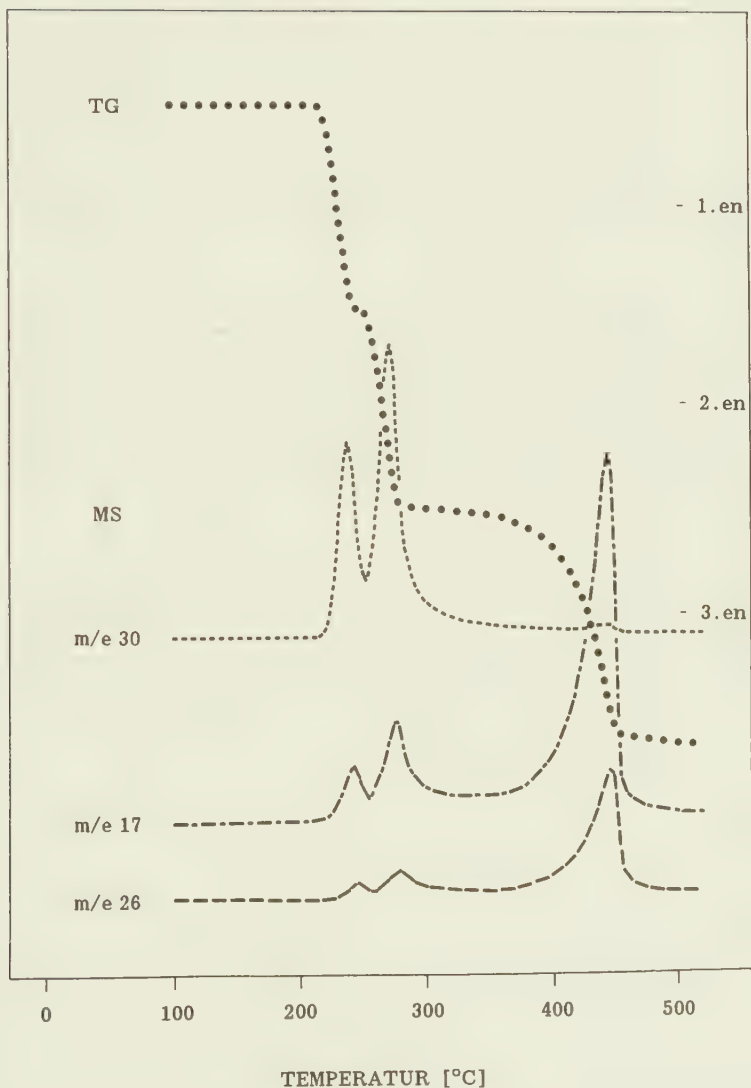


Abb. 24. Simultane gravimetrische und massenspektrometrische Erfassung der thermischen Zersetzung von $\text{Ni(en)}_3\text{Pt(CN)}_4$.

Einwaage :	4.037	mg
Heizrate :	5	°C/min
Atmosphäre :	30	ml/min N_2 (O_2 -Ausschluss)

$\text{Ni(en)}_2\text{Pt(CN)}_4$

Die TG/MS-Aufzeichnung von Diethylen-diamin-nickeltetracyanoplatinat ist in Abb. 25. dargestellt.

Das Diagramm zeigt die zwei Zersetzungsstufen entsprechend den beiden Liganden in zwei getrennten und von den beiden Methoden synchron wahrgenommenen Schritten.

Die verfolgten Massen lassen, im Vergleich zu den vorangegangenen Experimenten, eine Intensitätsverschiebung für die erste Stufe (III) erkennen, indem die Peaks von 30 und 17 in etwa gleiche Höhe erreichen. Offensichtlich bewirkt die ca. 30 °C höhere Reaktionstemperatur, dass die thermisch induzierte Zersetzung von Ethylen-diamin bereits eingesetzt hat und nachweislich relevant wird. Dies im Gegensatz noch zu den entsprechenden Stufen der bereits besprochenen Verbindungen.

Die zweite, der Abgabe des dritten Ethylen-diamins zugehörige Stufe (IV) verhält sich dagegen in den Intensitäten der detektierten Massen wie in den beiden vorangegangenen Fällen und dokumentiert erneut die vorgängig zur Fragmentierung im Massenspektrometer stattgefundene thermische Zersetzung der flüchtigen Komponente am Reaktionsort.

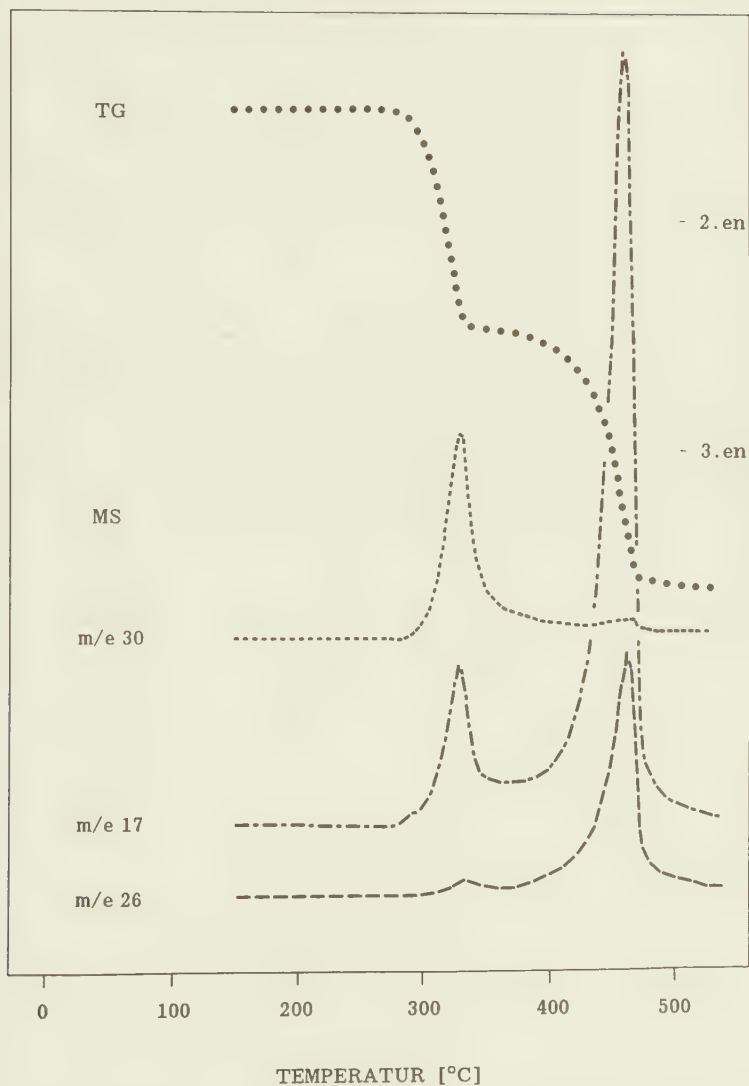


Abb. 25. Simultane gravimetrische und massenspektrometrische Erfassung der thermischen Zersetzung von $\text{Ni(en)}_2\text{Pt(CN)}_4$.

Einwaage :	3.983	mg
Heizrate :	10	°C/min
Atmosphäre :	30	ml/min N_2 (O_2 -Ausschluss)

Ni(en)Pt(CN)_4

Abb. 26. illustriert den TG/MS-Versuch der letzten Verbindung in der Reihe, von Ethylendiaminnickeltetracyanoplatinat.

In dieser Messung wird zum ersten Mal für die betreffende Substanz die Ethylendiaminstufe isoliert und gelöst von der Cyanidzersetzung detektiert. Dies belegt die Qualität der Atmosphäre in Bezug auf Sauerstoffanwesenheit in den betreffenden Experimenten.

Die Stufe entspricht im Zusammenhang dem Verlust des dritten Ethylenamins (IV) und zeigt, der hohen Zersetzungstemperatur gemäss, das charakteristische Erscheinungsbild im Vergleich der Intensitätsverhältnisse der gemessenen Massen. Kaum mehr feststellbare Masse 30, dafür aber stark betonte Massen 17 und 26 im Verhältnis 3 : 1. Dies ist in Uebereinstimmung zu den analogen Stufen der übrigen Verbindungen.

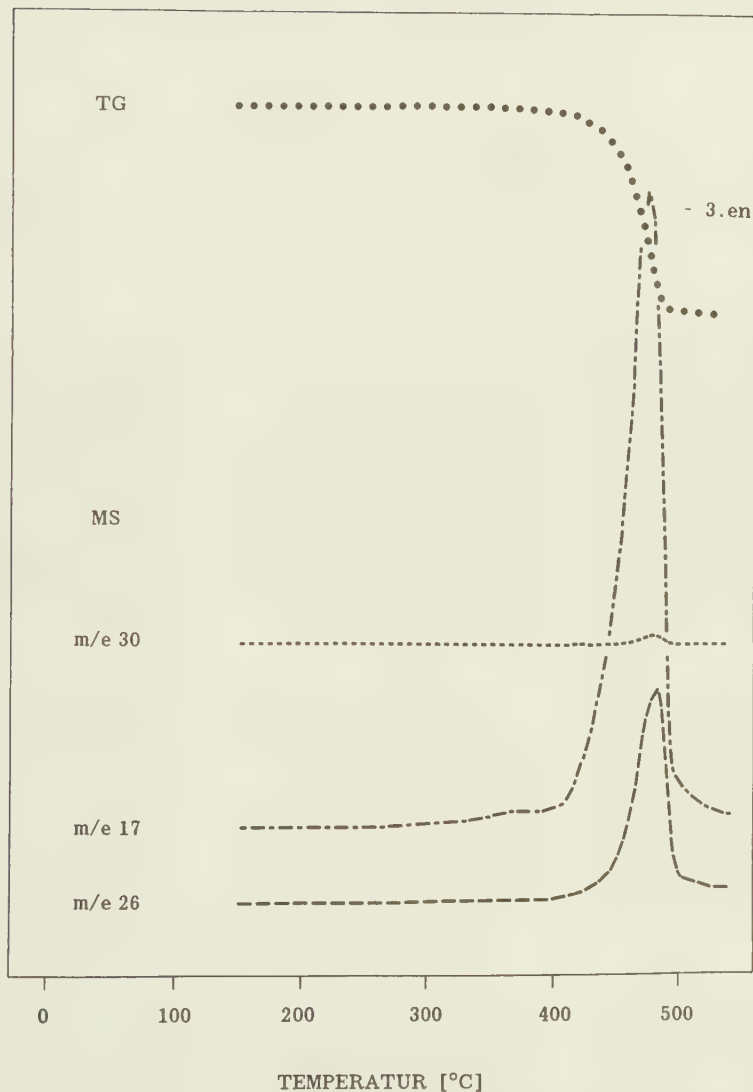


Abb. 26. Simultane gravimetrische und massenspektrometrische Erfassung der thermischen Zersetzung von $\text{Ni(en)}_1\text{Pt(CN)}_4$.

Einwaage	:	3.089	mg
Heizrate	:	10	$^{\circ}\text{C}/\text{min}$
Atmosphäre	:	30	ml/min N_2 (O_2 -Ausschluss)

5.5. Morphologische Untersuchungen

5.5.1. Dehydrationsstufe

In Abb. 27. sind verschiedene, charakteristische Raster-Aufnahmen zur Dehydrationsstufe zusammengestellt, um den Vorteil des direkten Vergleichs der Momentaufnahmen verschiedener Reaktionsgrade in chronologischer Reihenfolge zu wahren. Die Dokumentation des morphologischen Reaktionsverlaufs erfolgt anhand drei mal drei Aufnahmen unterschiedlicher Umsatzraten und verschiedener Vergrösserungen, deren korrespondierenden Massstab jeweils unten links im Bild angegeben ist. Der thermogravimetrisch bestimmte Gewichtsumsatz bezogen auf die vollständige Entwässerung beträgt in den Reihen von oben nach unten 0 %, 5 % und 100 %.

Als Kopf des Bildes steht eine schematische Zeichnung eines typischen Kristalls, in etwa der Orientierung desjenigen auf der ersten Raster-Aufnahme entsprechend. Dazu sind die Angaben der Zellachsen und der indizierten Oberflächen enthalten, um die Orientierung zu erleichtern und gerichtete Vorgänge zuordnen zu können. Die b-Achse verläuft // der langen, die a-Achse // der kurzen Diagonalen und die c-Achse steht senkrecht auf dem rhombischen Plättchen. Damit ergeben sich die Flächen wie folgt:

(001) als Deckfläche und
(111)/(11-1) als Kantenflächen.

Die erste Reihe der Serie zeigt den unzersetzten, intakten Kristall mit unversehrten Oberflächen. Allein in der stärksten Vergrösserung deuten sich erste Risse // b an und es ist sehr wahrscheinlich, dass der Kristall infolge der Evakuierung, die bei der Präparation für die Rasterelektronenmikroskopie (Goldbedampfung bei vermindertem Druck) nötig ist, bereits erste Entwässerungsansätze zeigt. Denn, und das haben andere Experimente gezeigt, sobald der äussere Wasserdampfdruck abnimmt oder entfällt, wird die Anfangstemperatur erheblich vermindert. So beginnt z.B. die Entwässerung im trockenen Stickstoffstrom bereits bei Raumtemperatur, während sie unter Normalbedingungen erst ab 70 °C einsetzt.

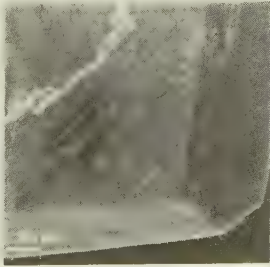
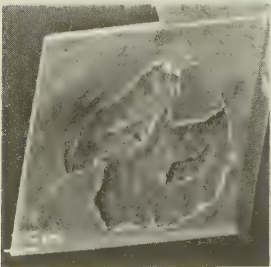
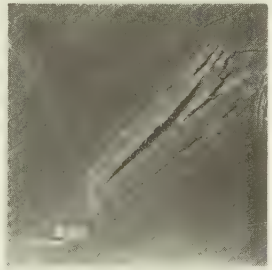
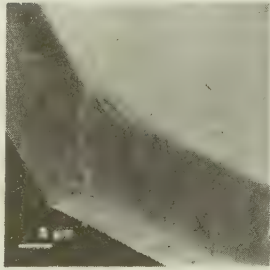
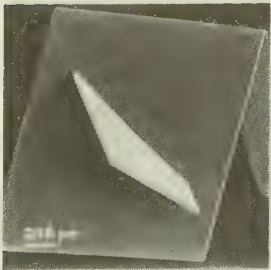
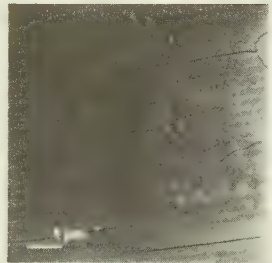
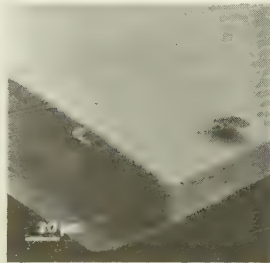
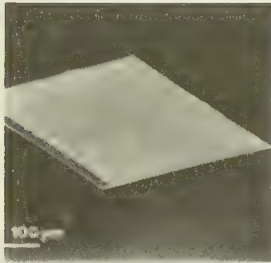
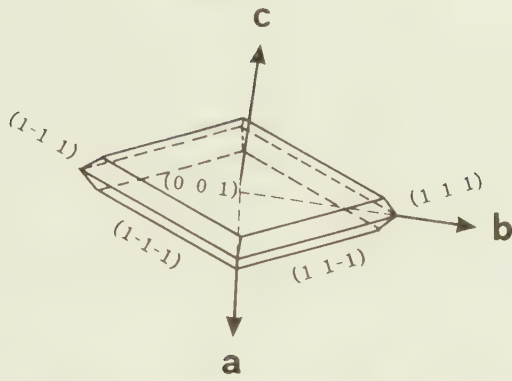


Abb. 27. REM-Aufnahmen zu $\text{Ni(en)}_3\text{Pt(CN)}_4 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$: 0% / 5% / 100% entwässert.

In der zweiten zu 5% entwässerten Serie zeigt sich bei mittlerer Vergrößerung die Rissbildung bereits deutlich, und im vollständig zersetzten Kristall manifestiert sich die gerichtete Abgabe des Wassers unter Ausbildung eines ausgeprägten, parkettartigen Musters.

Die Gesamtansicht des Kristalls dieser letzten, vollständig zersetzten Serie verdeutlicht das Bilden und Aufplatzen interner Wasserdampfblasen, wie sie zur Erklärung des beobachteten Reaktionsverzugs im Kap. 5.2.2. herangezogen wurden.

Die Rissbildung erfolgt also // b und die Wassermoleküle verlassen den Kristall in den Ebenen // (100). Das erweist sich als durchaus vernünftig und praktisch vorhersehbar, wenn der schichtartige Aufbau der Struktur in Betracht gezogen wird, dem genau Ebenen // (100) zugrunde liegen. Zudem ist der Weg in c -Richtung vom Kristallhabitus her — extrem dünne Plättchen — natürlich der kürzeste und damit wohl auch derjenige des geringsten Widerstands aus dem Kristall.

5.5.2. Abgabe des ersten Ethylendiamins

Erneut sind drei mal drei Abbildungen in chronologischer Abfolge unterschiedlicher Zersetzungsgrade der ersten Stufe von 0%, 15% und 100% für Triethylendiaminnickeltetracyanoplatinat in Abb. 28. zusammengefasst.

Diesmal aber keine kristallografische Bezugsangabe, weil einmal die Kristalle keinen eindeutigen und einheitlichen Habitus aufweisen, was die beiden ersten Aufnahmen zu illustrieren vermögen, und zum andern sie sich derart vielflächig und komplex zeigen, dass weder ein eindeutiges Zuordnen der Achsen, noch ein Indizieren der Kristallflächen möglich ist.

Zudem erübrigt sich eine strukturelle Zuordnung, indem keine ausgezeichneten Richtungen bezüglich Zersetzungsmorphologie feststellbar sind, sondern im Gegenteil die Kristalle allseitig dieselbe Oberflächencharakteristik mit den abgebildeten, gekreuzten Rissen zeigen; also einen dreidimensionalen in allen Richtungen gleichförmigen, makroskopischen Reaktionsmechanismus nahelegen.

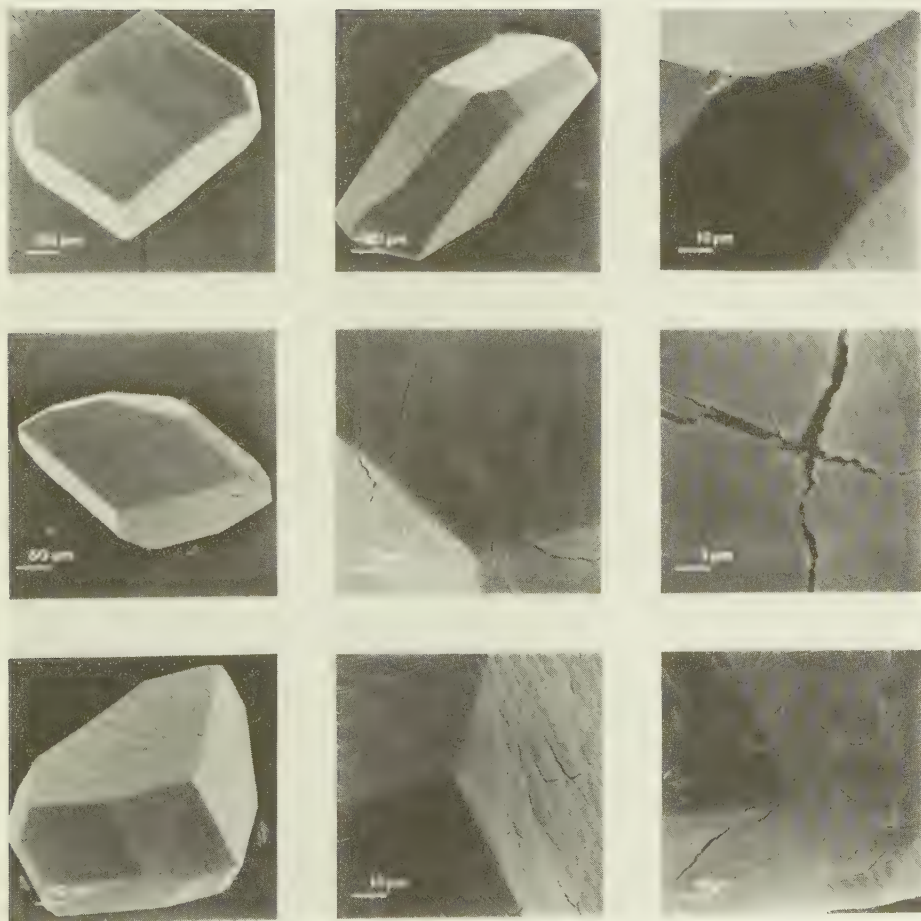


Abb. 28. REM-Aufnahmen zu $\text{Ni(en)}_3\text{Pt(CN)}_4$: 0% / 15% / 100% Zersetzungsgrad.

Dies auch in diesem Fall im Einklang zu den strukturellen Gegebenheiten, indem die ausgezeichneten Richtungen des strukturgelenkten Mechanismus, d.h. Richtungen in welchen die Ni- und Pt-Komplexionen bereits die alternierende Abfolge der Eduktketten aufweisen, Raumdiagonalen der Elementarzelle entsprechen.

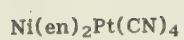
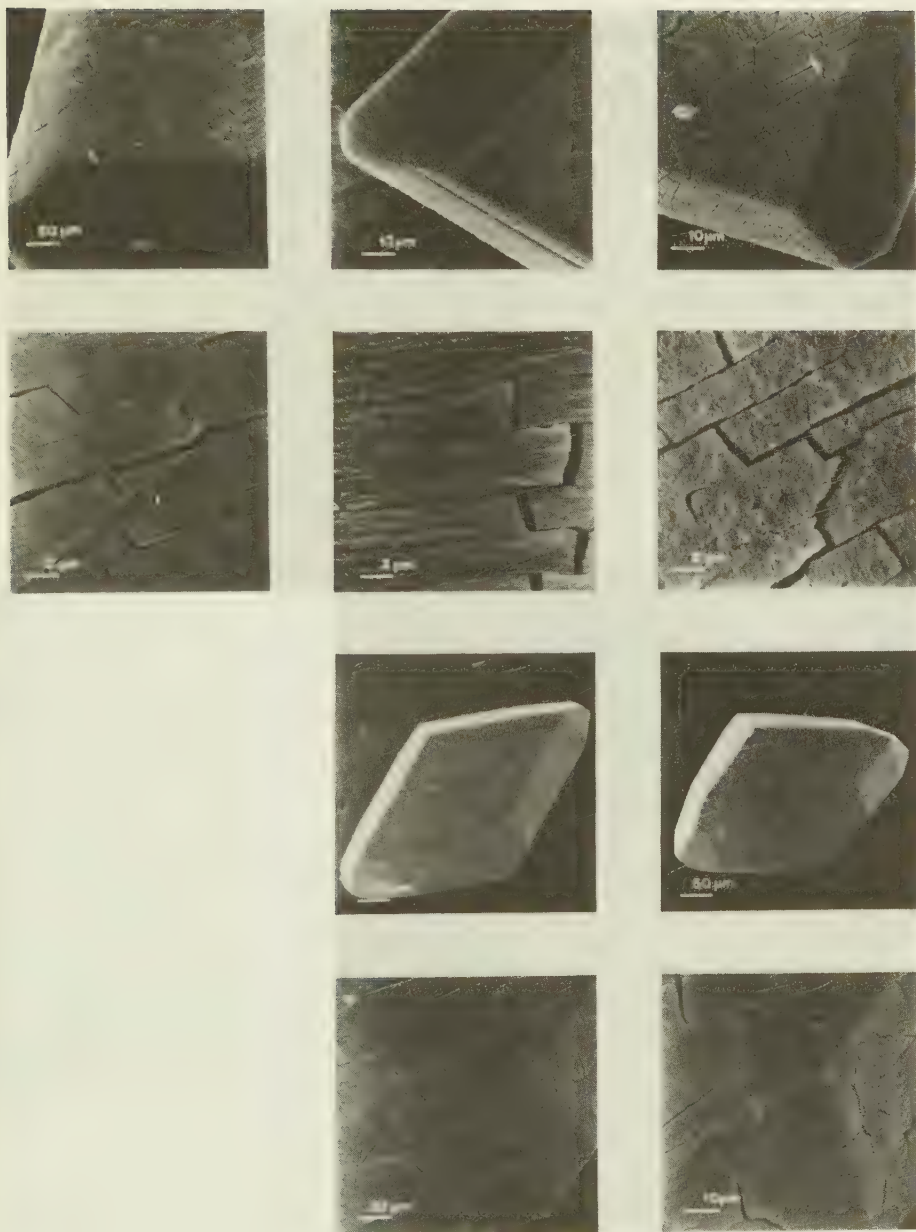
Es existieren damit vier praktisch ununterscheidbare, räumlich optimal verteilte Möglichkeiten, die keine bevorzugten Richtungen der morphologischen Vorgänge zulassen.

5.5.3. Pseudomorphologie

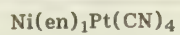
In Abb. 29. sind Raster-Aufnahmen der Folgereaktionen der beiden bisher in Bezug auf die morphologischen Gegebenheiten des primären thermischen Zersetzungsvorgangs behandelten Verbindungen, Monohydrat und wasserfreies Edukt, zusammengestellt. Es handelt sich also um sekundäre oder höhere Zersetzungsstufen. Ausschlaggebend dabei ist, dass die Reaktionen nicht vom unversehrten Einkristall ausgehen, sondern von einem durch die bereits abgeschlossene, primäre Vorstufe geprägten Zwischenprodukt.

Die wesentliche Aussage der Aufnahmen ist, dass die derart vorgegebene Ausgangsmorphologie die nachfolgenden makroskopischen Reaktionsmechanismen extrem dominiert. Obwohl formal identische Stufen (II, III und IV) vorliegen, lässt sich über die gesamte Zersetzungsreihe das deutlich unterscheidbare, morphologische Erscheinungsbild der jeweiligen Erststufe feststellen; im Falle des Hydrats die gerichtete, parkettartige Musterung des Entwässerungsvorgangs // (100) und für das wasserfreie Edukt die typisch ungerichtete Verteilung der gekreuzten Austrittsöffnungen des ersten Ethyldiaminverlustes.

Die thermischen Folgezersetzungen zeigen in beiden Fällen evidente Pseudomorphologie zum Primärvorgang.



→



→

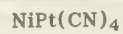


Abb. 29. REM-Aufnahmen der Folgereaktionen von $\text{Ni(en)}_3\text{Pt(CN)}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ oben und $\text{Ni(en)}_3\text{Pt(CN)}_4$ unten.

5.5.4. Abgabe des zweiten Ethylendiamins

Die Präsentation der Raster-Aufnahmen für Diethylendiaminnickeltetracyanoplatinat ist zweckgebunden etwas modifiziert in Abb. 30. dargestellt. Die drei Aufnahmen der Nadelspitzen zeigen das prinzipielle Erscheinungsbild des Reaktionsfortschritts, intaktes Edukt, zu 5 % und 100 % zersetzter Kristall. Die um das zentrale Bild gruppierten Vergrößerungen gehören alle der teilzersetzten Zwischenstufe an. Sie sollen morphologisch unterschiedliche Kristalloberflächen dokumentieren und belegen.

Um die kristallografische Zuordnung zu gewährleisten, ist oben rechts die entsprechende, schematische Zeichnung plazierte. Danach sind die Kristallachsen folgendermassen ausgezeichnet. Die c-Achse verläuft parallel der Nadelachse, die b-Achse steht senkrecht auf der Seitenfläche und die a-Achse schneidet die vordere Kante unter dem monoklinen Winkel von 115° .

Die (110) und (1-10), sowie (-211) und (-2-11) sind in dieser monoklinen Aufstellung äquivalent und da die Raumgruppe zentrosymmetrisch ist, verbleiben gerade noch drei kristallografisch unterscheidbare Flächen.

Die Detailvergrößerungen der Oberflächen des teilzersetzten Kristalls widerspiegeln diese kristallsymmetrischen Gegebenheiten mit drei morphologisch differenzierbaren Oberflächen. Die Vergrößerung der Deckflächen (-211)/(-2-11) zeigen identische Lochstruktur und die Kantenflächen (110) und (1-10) viele kleine Risse // c, während die Seitenfläche (0-10) = (010) keine Veränderung erkennen lässt.

Auch dieses makroskopische Erscheinungsbild kann strukturell gedeutet werden. Das abgespaltene Ethylendiamin verlässt den Kristall offensichtlich entlang den Ketten in c-Richtung unter Bildung diskreter Löcher auf den Kopfflächen oder aber seitwärts in Ebenen // (010) kleine Risse // c hinterlassend.

Der Reaktionsablauf spielt sich also ausschliesslich in (010) Ebenen ab, was sich bei zersetzten Kristallen durch extreme Spaltbarkeit entlang diesen Ebenen ausdrückt.

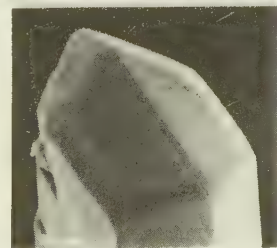
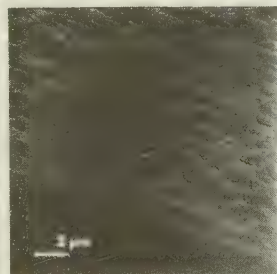
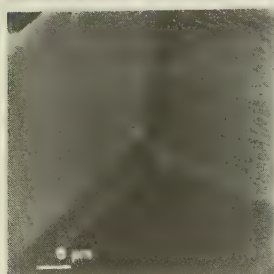
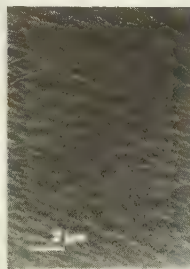
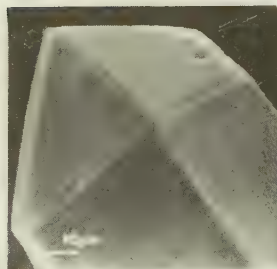
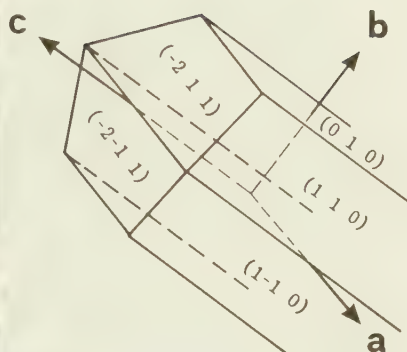
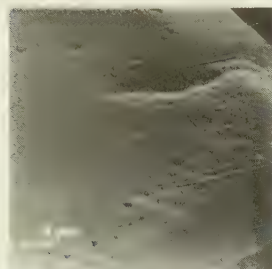
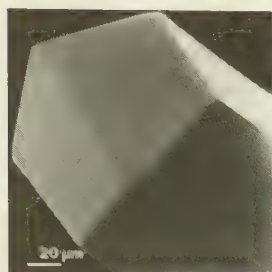


Abb. 30.
REM-Aufnahmen zu $\text{Ni(en)}_2\text{Pt(CN)}_4$:
0% / 5% / 100% Zersetzungsgrad.

Die Verhinderung der Diffusion in b-Richtung lässt sich ebenfalls aus der Struktur begründen. Die Platinkoordinationsquadrate sind nämlich mehrheitlich zur (010)-Ebene geneigt, d.h. dass sie mit ihrer Breitseite quasi den Weg in b-Richtung blockieren und zwar jeweils zu zweit, links und rechts, entsprechend zweier Wächter, die mit gekreuzten Lanzen den Ausgang bewachen und so dem Ethylendiamin den Weg in b-Richtung verwehren.

5.5.5. Abgabe des dritten Ethylendiamins

Die drei Bildserien zur Stufe IV in Abb. 31. entsprechen den Zersetzungsgraden von 0 %, 20 % und 100 %.

Das Orientierungsschema mit dem kristallografischen Bezugssystem zeigt die a-Achse parallel der langen, die b-Achse als Nadelachse und die c-Achse parallel der kurzen Diagonalen der Kopffläche.

Die Zersetzungsmorphologie ergibt markante, in ihrer Art und Weise willkürliche Rissbildungen, die zwar gering in der Anzahl sind, dafür aber praktisch das gesamte Kristallvolumen erfassen. Es sind keine ausgezeichneten Richtungen oder Flächen feststellbar.

Der strukturelle Zusammenhang kann auch hier diskutiert werden. Die allseitig kompakte Struktur schliesst das letzte Ethylendiamin mit dem dreidimensional-cyanidverbrückten rigiden Gerüst von allen Seiten ein. Um entgegen zu können, muss dieses kompakte Gerüst als Ganzes praktisch aufgebrochen werden, was ziemlich massive Mittel, 400 °C in etwa, erfordert und sich anschaulich in den beobachteten, durchdringenden und groben Bruchstellen ausdrücken kann.

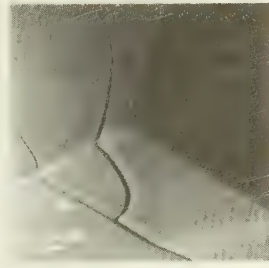
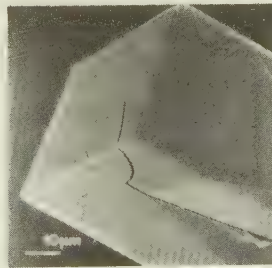
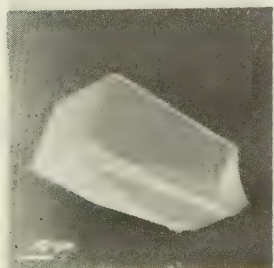
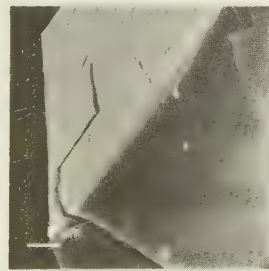
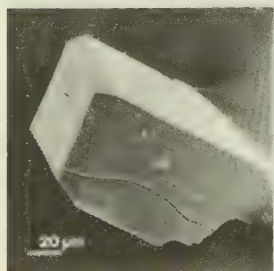
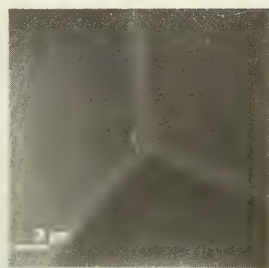
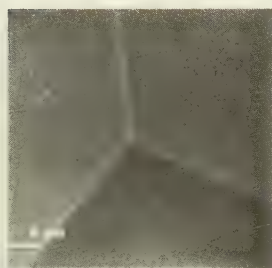
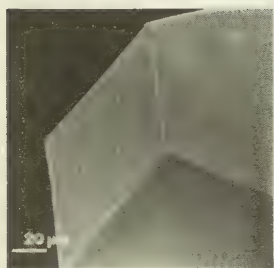
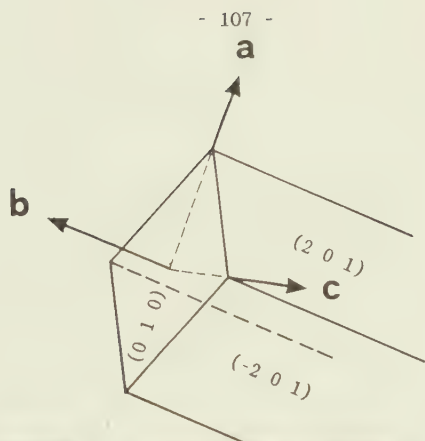


Abb. 31. REM-Aufnahmen zu $\text{Ni(en)}_1\text{Pt(CN)}_4$: 0% / 20% / 100% Zersetzungsgrad.

6. AUSBLICK UND ZUSAMMENFASSUNG

Die treibende Kraft für das Interesse an der Reaktivität fester Stoffe ist fraglos der praxisorientierte Anspruch. Gesucht sind Materialien, die ein bestimmtes Anforderungsprofil optimal erfüllen. Es liegt eine bunte, fast täglich wachsende Palette zweckgebundener Anforderungen an die spezifischen Eigenschaften von Festkörpern aus allen nur erdenklichen Interessensgebieten vor. Um einer gezielten Entwicklung und Herstellung von Festkörpern gerecht zu werden, ist die Erkenntnis vertiefter Zusammenhänge auf dem Gebiet der Festkörperreaktivität unabdingbar. Es gilt, die mikroskopischen Vorgänge bis in den atomaren Bereich aufzudecken und mit den makroskopisch beobachtbaren Veränderungen in Beziehung zu setzen; alles im Hinblick auf die quantitative Erfassung und damit die gezielte Beeinflussung der Reaktivität von Festkörpern.

6.1. Ausblick

Die fundamentale Eigenschaft des Festkörpers, unlösbar mit seiner Struktur und Morphologie verbunden zu sein, überträgt sich in hohem Masse auch auf sein reaktives Verhalten. Diese Tatsache auszunützen und die Zusammenhänge (von Struktur/Reaktivität und Morphologie/Reaktivität) in Form struktureller und morphologischer Mechanismen abzuklären und zu einem mikro- und makroskopisch konsistenten Reaktionsverständnis zu korrelieren, ist von grundsätzlicher Bedeutung.

Das als Beleg für einen bestimmten strukturellen Ablauf wichtige Konzept der Topotaxie kann im Normalfall nur für Strukturerhaltungen in der röntgenografisch nachweisbaren Größenordnung erbracht werden. Eine Edukt-Produkt-Wechselwirkung unter strenger Beibehaltung von strukturellen Orientierungen in einem subröntgenografischen Bereich ist aber durchaus vorstellbar, ja sogar naheliegend, ist es doch nicht einzusehen, dass strukturell gelenkte Vorgänge an methodischen Grenzen enden sollen. Ein vermehrter Einsatz von empfindlicheren Methoden wie Hochauflösungselektronenmikroskopie (HREM) und Feinbereichselektronenbeugung (SAED) und deren anwendungsgezielte Optimierung sind dringend angezeigt, um Beobachtungen von Vorgängen "topotaktischer" Art in einem Bereich unter 1000 Å nicht aus instrumentellen Gründen verlustig zu gehen.

Die Lokalisierung der Vorgänge und ihre zeitliche Auflösung, d.h. die Erfassung des Mechanismus in seiner Bewegung, erfordern zusätzliche Methoden, die es erlauben Produktbildung bzw. Eduktabnahme lokal (als Phasengrenzbewegung) und zeitlich (als Umsatzrate) kontinuierlich zu verfolgen oder zumindest sporadisch extrapolierend zu erfassen. Als äusserst empfindlich und damit selbst für einzelne Einkristalle von wenigen 100 µg geeignet, hat sich die quantitative Thermogravimetrie erwiesen und bewährt [77]. In Bezug auf die optische Detektion (LM und EM) des Reaktionsfortschritts drängen sich Verbesserungen in metrischer wie zeitlicher Empfindlichkeit auf. Adaption und Anpassung von Hochauflösungselektronenmikroskopie (HREM) und Feinbereichselektronenbeugung (SAED) versprechen im einen und simultane, kontinuierliche Videoaufzeichnung des Reaktionsablaufs (unter dem Mikroskop im Heiztisch) im anderen Fall Abhilfe.

Neben den intensiven Auseinandersetzungen mechanistischer und kinetischer Art mit den heterogenen Festkörperreaktionen fristen detaillierte energetische Abklärungen bisher ein Schattendasein. Dass ausser der Bestimmung von Gesamtenthalpieänderungen kaum Ergebnisse vorliegen, liegt sicher in den sich komplex und extrem verflochten präsentierenden Einzelprozessen, die eine Reaktion ausmachen, aber auch in der daraus resultierenden, methodisch schwierigen Zugänglichkeit. Wohl die Methode der Wahl, um die bisher vernachlässigte Differenzierung der energetischen Verhältnisse im Realkristall während der Zersetzung anzugehen, ist die Infrarotmikroskopie. Erlaubt sie doch auf makroskopischer Stufe Temperaturphänomene zu lokalisieren, nach Intensitäten zu separieren und erneut in Verbindung mit Videoaufzeichnung chronologisch zuzuordnen.

Wichtige Erkenntnisse über experimentell bedingte Temperaturanomalien vor allem apparativer oder substanzspezifischer Art (T-gradienten, Wärmekontakt- und -leitfähigkeitsprobleme) in thermischen Versuchen und damit die Aussagekraft solcher Messungen im weitesten Sinn (reaktions- oder experimentspezifisch) dürfen zusätzlich erwartet werden.

Die umfassende und anspruchsvolle Aufklärung von thermischen Zersetzungsreaktionen fester Stoffe ist sowohl in experimenteller wie theoretischer Beziehung unvollständig. Die äusserst heikle methodische Erfassung

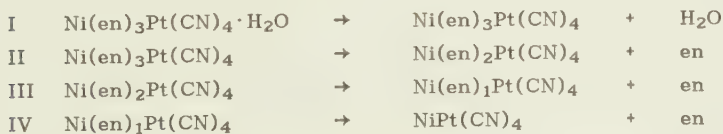
erfordert insbesondere im Mikrobereich effiziente Fortschritte, um Mechanismen detailliert und vollständig abklären zu können. Daneben ist es erforderlich, Variabilität und Divergenz existenter Zersetzungstypen in möglichst kompletter Art durch zahlreiche und vielseitige Untersuchungen der unterschiedlichsten Systeme zu erfassen und abzudecken, um zu einem repräsentativen und umfangreichen Fundus an Erfahrungen und Resultaten beizutragen. Dies wiederum ist die Voraussetzung für die Erarbeitung theoretischer Grundlagen im Hinblick auf ein umfassendes Verständnis thermischer Zersetzungsreaktionen im speziellen und der Reaktivität von Festkörpern im allgemeinen.

6.2. Zusammenfassung

Die Arbeit befasst sich ausschliesslich mit Untersuchungen thermischer Zersetzungsreaktionen von ausgewählten Festkörpern und will sich als Beitrag zum Verständnis derartiger Vorgänge, wie des die Festkörperchemie dominierenden Problemkreises von Struktur-Morphologie-Reaktivität überhaupt, verstanden wissen.

Substantiell ist sie im Gebiet der Komplexverbindungen einzureihen und zwar handelt es sich ausnahmslos um Verbindungen mit den Zentralatomen Nickel und Platin der Oxidationsstufe +II und den Liganden Ethylendiamin und Cyanid, wobei Ethylendiamin exklusiv am Nickel koordiniert.

In der lückenlosen thermischen Abbaureihe



konnten die festen Phasen

Triethylendiaminnickeltetracyanoplatinatmonohydrat

Triethylendiaminnickeltetracyanoplatinat

Diethylendiaminnickeltetracyanoplatinat

Monoethylendiaminnickeltetracyanoplatinat

mit der Ausnahme des letzten Produkts, Nickeltetracyanoplatinat, einkristallin dargestellt und in der Folge einer Strukturbestimmung unterworfen werden.

Damit sind die eingangs geforderten Voraussetzungen für eine eindeutige Charakterisierung der beteiligten Reaktionspartner erfüllt. Sie wurden punkto Zusammensetzung und Reaktionsstöchiometrie mittels mikroanalytischer und pulverröntgenografischer Untersuchungen bestätigt, mit Licht- und Rasterelektronenmikroskopie morphologisch erfasst und ihr atomarer Aufbau durch Einkristallstrukturanalyse bestimmt. Die betreffenden Einkristalldaten der strukturell erfassten Verbindungen sind in Tab. 31. im Anschluss an das laufende Kapitel zusammengestellt.

Die Koordination ist entsprechend dem präferentiellen Charakter der Zentralatome in allen vier Verbindungen gleich. Vier Cyanidgruppen, ausschliesslich über Kohlenstoff gebunden, umgeben Platin in jedem Fall quadratisch-planar. Sei es endständig, als isolierter $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$ -Komplex in den ersten beiden Verbindungen, oder sei es allseitig verbrückend zu einer rigiden Gerüststruktur im letzten Fall. Vertreter beider Verknüpfungstypen in der verbleibenden, vierten Verbindung ergeben die ausgeprägte Kettenstruktur derselben. Signifikante Abweichungen untereinander wie zum idealen Koordinationsquadrat sind weder in den Bindungslängen (Tab. 28.) noch in den Bindungswinkeln feststellbar, ausgenommen in $\text{Ni}(\text{en})_2\text{Pt}(\text{CN})_4$, wo der Winkel zur $[-\text{Pt}(\text{CN})_2-\text{CN}-\text{Ni}(\text{en})_2-\text{NC}-]_n$ -Kette verzerrt ist.

Nickel verbleibt über die gesamte Strukturreihe im Oktaeder aus sechs Stickstoffatomen, die entweder vom bidentaten Ethylendiamin oder vom intermolekular verbrückenden Cyanid stammen. Die Bindungsabstände (Tab. 28.) zeigen keine signifikanten Unterschiede, wogegen die Winkel

gegenüber dem idealen Oktaeder erwartungsgemäss starke Verzerrungen aufweisen; insbesondere sind die Winkel am Nickel innerhalb des Ethylendiamin-Chelatrings gestaucht (Tab. 27.).

Während die primäre Koordination über die Verbindungsreihe hinweg erhalten bleibt, ändert der Strukturtyp mit zunehmendem Verknüpfungsgrad der Cyanidliganden vollständig. Diese ersetzen die im Verlauf des thermischen Abbaus abgegebenen Ethylendiamine durch Brückenbildung sukzessiv, so dass bis auf den zweidimensionalen Fall alle Typen vertreten sind. So ist der nulldimensionale Fall mit isolierten Komplexeinheiten in den beiden ersten Verbindungen, $\text{Ni(en)}_3\text{Pt(CN)}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $\text{Ni(en)}_3\text{Pt(CN)}_4$, der eindimensionale in der Kettenstruktur von $\text{Ni(en)}_2\text{Pt(CN)}_4$ und der dreidimensionale im rigiden Gerüst von $\text{Ni(en)}_1\text{Pt(CN)}_4$ enthalten. In Anbetracht des schichtartigen Aufbaus der Komplexionen und des zersetzungs-morphologischen Verhaltens von $\text{Ni(en)}_3\text{Pt(CN)}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ lässt sich hier auch der letzte, noch fehlende Strukturtyp zumindest als pseudozweidimensionaler Fall diskutieren und der Vollständigkeit halber anführen (vergl. auch Kap. 1.3).

Die flüchtigen Reaktionsprodukte sind komplementär zu Thermogravimetrie und Pulverröntgen widerspruchsfrei postuliert und massenspektrometrisch bestätigt worden.

Die einzelnen Verbindungen und ihre thermisch induzierten Zersetzungsreaktionen wurden zusätzlichen Untersuchungen unterworfen. Die Resultate quantitativ-thermoanalytischer Messungen sind in Tab. 30. auf Seite 79 zusammengefasst. Die festen Phasen, die im Verlauf eines entsprechenden Temperaturprogramms durchlaufen werden, wurden kontinuierlich mittels Heizröntgen verfolgt und nachgewiesen. Neben der Kontrolle der auftretenden Edukte, Zwischen- und Endprodukte konnte in einem Fall eine Phasenumwandlung detektiert werden. Dabei handelt es sich um den Uebergang der im Entwässerungsschritt primär gebildeten, gegenüber Feuchtigkeit extrem instabilen Phase II zur bekannten stabilen Form von $\text{Ni(en)}_3\text{Pt(CN)}_4$. Dies ist wohl der Grund dafür, dass auch in diesem einfachen und eigentlich prädestinierten Schritt der Dehydratation keine Topotaxie beobachtet werden konnte.

Eine qualitative Erfassung der fluchtigen Produkte und ihre Zuordnung ermöglichte die gleichzeitige und kontinuierliche massenspektrometrische Verfolgung entsprechender thermogravimetrischer Experimente. Alle thermoanalytischen Untersuchungen liessen sich in Übereinstimmung zum stochiometrischen Reaktionsverlauf und in sich konsistent auswerten und interpretieren.

Alle vier primären Zersetzungsstufen wurden eingehend phänomenologisch (LM und REM) untersucht. Die umfassenden morphologischen Abklärungen ergaben in zwei Fällen (I und III) streng gerichtete makroskopische Reaktionsmechanismen, Entwässerung (100) und Abspaltung des zweiten Ethylendiamins // [001]. In den beiden übrigen Stufen (II und IV) konnte keine Auszeichnung bevorzugter Orientierungen des Zersetzungsablaufs erhärtet werden.

Die zugrundeliegenden Vorgänge auf atomarer Ebene lassen sich anhand von Edukt-Produkt-Strukturbeziehungen als strukturelle Reaktionsmechanismen theoretisch ableiten und hypothetisch postulieren, entbehren aber des experimentellen Belegs in Form von nachgewiesenen kristallografischen Orientierungsbeziehungen (Topotaxie). Die strukturellen Änderungen sind offensichtlich jeweils zu rigoros, als dass Strukturelemente genügender Ausdehnung erhalten bleiben und röntgenografisch manifest werden. Dennoch impliziert die offensichtlich starke Wechselwirkung der Struktur zum Vorgang nächster Grössenordnung, dem makroskopischen Mechanismus, eine über das rein topochemische weit hinausgehende Lenkung der Vorgänge. Konnte doch in allen vier Fällen der beobachtete morphologische Verlauf aus den zugrundeliegenden strukturellen Gegebenheiten zum Teil mit frappanter Klarheit verstanden und gedeutet werden.

Es scheint in diesem Zusammenhang, dass die grobe Betrachtungsweise, wie sie die röntgenografisch ermittelten Topotaxiewechselwirkungen darstellen, nicht empfindlich genug ist, um Phänomene in der vorliegenden Grössenordnung zu erkennen. Es ist daher von grundsätzlicher Bedeutung, weitere und empfindlichere Methoden ins Ermittlungsverfahren einzubeziehen (vergl. auch Kap. 6.1.), um mehr Beweise in die Hand zu bekommen und damit im Indizienprozess zur Aufklärung des Reaktionsmechanismus in künftigen Verfahren vermehrt Aussicht auf Erfolg zu haben.

Tab. 31. Einkristalldaten der untersuchten Verbindungen.

	$\text{Ni(en)}_3\text{Pt(CN)}_4 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ni(en)}_3\text{Pt(CN)}_4$	$\text{Ni(en)}_2\text{Pt(CN)}_4$	$\text{Ni(en)}_4\text{Pt(CN)}_4$
MG	556.19	538.17	478.07	417.97
Farbe	violett	violett	blau-violett	blau
Symmetrie	orthorhombisch	monoklin	monoklin	orthorhombisch
RG	Pbca	$\text{P2}_1/\text{n}$	$\text{P2}_1/\text{n}$	Pben
a [Å]	15.817(3)	7.924(1)	7.192(1)	8.704(1)
b [Å]	20.135(2)	15.252(1)	10.834(1)	10.018(2)
c [Å]	11.735(1)	14.952(1)	10.147(2)	11.098(3)
β [°]		95.47(1)	115.21(1)	
Z	8	4	2	4
V [Å ³]	3737.3(9)	1798.8(3)	715.2(2)	967.8(3)
D _O [g/cm ³]	1.99(2)	1.99(2)	2.22(2)	2.87(2)
D _c [g/cm ³]	1.977	1.987	2.220	2.868

7. LITERATURVERZEICHNIS

- [1] E.von Lippmann, Chemisches und Alchemisches aus Aristoteles: Abhandlungen und Vorträge II, Veit & Co., Leipzig, 1923.
- [2] J.A. Hedvall, Einführung in die Festkörperchemie, F. Vieweg & Sohn, Braunschweig, 1952.
- [3] M. Faraday und J. Stodart, Quart. J. Sci. 9, 319 (1820).
- [4] W. Spring, Bull. Soc. Chim. France 44, 167 (1885).
- [5] W. Spring, Bull. Soc. Chim. France 46, 299 (1886).
- [6] W.C. Roberts-Austen, Proc. Roy. Soc.(London) 59, 283 (1896).
- [7] W.C. Roberts-Austen, Proc. Roy. Soc.(London) 67, 101 (1900).
- [8] J.W. Cobb, J. Soc. Chem. Ind. 29, 69 (1910).
- [9] J.A. Hedvall, Ber. 45, 2095 (1912).
- [10] J.A. Hedvall, Z. Anorg. Allgem. Chem. 86, 201 (1914).
- [11] J.A. Hedvall, Z. Anorg. Allgem. Chem. 92, 301 (1915).
- [12] J.A. Hedvall, Z. Anorg. Allgem. Chem. 93, 313 (1915).
- [13] G. Tammann, Z. Anorg. Allgem. Chem. 111, 78 (1920).
- [14] H. Braune, Z. Anorg. Allgem. Chem. 110, 147 (1924).
- [15] W. Jander, Z. Anorg. Allgem. Chem. 163, 1 (1927).
- [16] K. Fischbeck und W. Jellinghaus, Z. Anorg. Allgem. Chem. 165, 46 (1927).
- [17] D. Balarew, Z. Anorg. Allgem. Chem. 160, 92 (1927).
- [18] J.A. Hedvall, Z. Anorg. Allgem. Chem. 98, 57 (1916).
- [19] J.A. Hedvall, Z. Anorg. Allgem. Chem. 135, 419 (1924).
- [20] G. Tammann, Z. Anorg. Allgem. Chem. 149, 21 (1925).
- [21] G. Tammann, Z. Anorg. Allgem. Chem. 160, 101 (1927).
- [22] J.A. Hedvall, Chem. Rev. 15, 139 (1934).
- [23] J.A. Hedvall, Angew. Chem. 49, 875 (1936).
- [24] J.A. Hedvall, Reaktionsfähigkeit fester Stoffe, Leipzig, 1938.
- [25] J.A. Hedvall, Rev. Mater. Contstruct. Trav. Publ.(Paris) 409, (1949).
- [26] W. Jander, Angew. Chem. 47, 235 (1934).
- [27] W. Jander, Angew. Chem. 49, 879 (1936).
- [28] W. Jander und E. Weitendorf, Z. Elektrochem. 41, 435 (1935).
- [29] G. Hüttig, Z. Elektrochem. 41, 527 (1935).
- [30] G. Hüttig, Angew. Chem. 49, 882 (1936).
- [31] G. Hüttig, Monatsh. Chem. 69, 42 (1936).
- [32] J. Frenkel, Z. Physik 35, 652 (1926).

- [33] W. Jost, J. Chem. Phys. 1, 406 (1933).
- [34] C. Wagner et al., Z. Physik. Chem. B 11, 163 (1930).
- [35] C. Wagner, Z. Physik. Chem. (Bodenstein - Festband) 177, (1931).
- [36] C. Wagner, Z. Physik. Chem. B 21, 25 (1933).
- [37] C. Wagner, Z. Physik. Chem. B 22, 181 (1933).
- [38] C. Wagner, Z. Physik. Chem. B 32, 447 (1936).
- [39] C. Wagner, Z. Physik. Chem. B 34, 309 (1936).
- [40] C. Wagner, Z. Physik. Chem. B 34, 317 (1936).
- [41] W. Schottky, Z. Physik. Chem. B 29, 335 (1935).
- [42] W. Schottky, Z. Electrochem. 45, 33 (1939).
- [43] G. DeHevesy und A. Obrutschewa, Nature 115, 674 (1925).
- [44] G. DeHevesy, W. Seith und A. Keil, Z. Physik 79, 197 (1932).
- [45] C. Tubandt, Hdb. exp. Physik, Bd. XII, Teil 1, Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig, 1932.
- [46] A.D. Wadsley, Non-stoichiometric Compounds, L. Mandelcorn, Ed., Academic Press, New York, 1964.
- [47] A. Rabenau, Problems of Non-stoichiometry, North Holland, Publ.Co., Amsterdam, 1970.
- [48] K. Hauffe, Reaktionen in und an festen Stoffen, Springer-Verlag, Berlin, 2. Auflage, 1966.
- [49] D.A. Young, Decomposition of Solids, Pergamon Press, Oxford, 1969.
- [50] C.H. Bamford, C.F.H. Tipper, Eds., Comprehensive Chemical Kinetics Vol 22 : Reactions in the Solid State, Elsevier, Amsterdam, 1980.
- [51] H. Schmalzried, Festkörperreaktionen: Chemie des festen Zustandes, Verlag Chemie, Weinheim, 1971.
- [52] H. Schmalzried und A. Navrotsky, Festkörperthermodynamik: Chemie des festen Zustandes, Verlag Chemie, Weinheim, 1975.
- [53] A.F. Wells, Structural Inorganic Chemistry, Clarendon Press, Oxford, 1975.
- [54] N.N. Greenwood und A. Earnshaw, Chemistry of the Elements, Pergamon Press, Oxford, 1984.
- [55] J.M. Thomas und W.J. Thomas, Introduction to the Principles of Heterogeneous Catalysis, Academic Press, New York, 1967.
- [56] C.H. Bamford, C.F.H. Tipper, Eds., Comprehensive Chemical Kinetics Vol 20 : Complex Catalytic Processes, Elsevier, Amsterdam, 1978.

- [57] B. Delmon, P. Grange, P. Jacobs und G. Poncelet, Eds., Preparation of Catalysts I, Elsevier, Amsterdam, 1976.
- [58] B. Delmon, P. Grange, P. Jacobs und G. Poncelet, Eds., Preparation of Catalysts II, Elsevier, Amsterdam, 1979.
- [59] J. Sestak und G. Berggren, *Thermochim. Acta* **3**, 1 (1971).
- [60] M.C. Ball und M.J. Casson, *Thermochim. Acta* **27**, 387 (1978).
- [61] D. Dollimore, *J. Thermal. Anal.* **13**, 455 (1978).
- [62] M.E. Brown und A.K. Galwey, *Thermochim. Acta* **29**, 129 (1979).
- [63] H.R. Beer, Dissertation Univ. Zürich, 1982.
- [64] V.V. Boldyrev und K. Meyer, Festkörperchemie, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1973.
- [65] H.R. Oswald und J.R. Günter, *Reactivity of Solids*, Elsevier, Amsterdam, *Materials Sci. Monogr.* **28** A, 1985, p.101.
- [66] H.R. Oswald und A. Reller, *Ber. Bunsenges.*, in Bearbeitung.
- [67] M. Maciejewski und H.R. Oswald, *Thermochim. Acta* **85**, 39 (1985).
- [68] H. Schmalzried, *Ber. Dtsch. Keram. Ges.* **42**, 11 (1965).
- [69] V. Kohlschütter, *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **105**, 1 (1919).
- [70] F.K. Lotgering, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **9**, 113 (1959).
- [71] J.D. Bernal, *Schweizer Archiv* **26**, 69 (1960).
- [72] I. Bonev, *Acta Cryst. A* **28**, 508 (1972).
- [73] H.R. Oswald und J.R. Günter, 1976 *Crystal Growth and Materials*, E. Kaldis und H.J. Scheel, Eds., North Holland, Amsterdam, 1977, p.416.
- [74] W. Feitknecht, *Fortschr. Chem. Phys. u. Physik. Chem.* **21**, 1 (1930).
- [75] V.V. Boldyrev, M. Bulens und B. Delmon, *The Control of the Reactivity of Solids*, *Studies in Surface Science and Catalysis* **2**, Elsevier, Amsterdam, 1979.
- [76] H.R. Beer und H.R. Oswald, *Thermal Analysis*, *Proceedings of the Sixth International Conference on Thermal Analysis*, Bayreuth, 1980, p.121.
- [77] A. Reller, Dissertation Univ. Zürich, 1981.
- [78] H.R. Oswald und E. Dubler, *Reviews on Analytical Chemistry*, *Euroanalysis II*, Budapest, 1975, W. Fresenius, Ed., Akadémiai Kiado, Budapest, 1977, p.153.
- [79] H.R. Oswald und H.G. Wiedemann, *J. Thermal Anal.* **12**, 147 (1977).

- [80] H.R. Oswald, Thermal Analysis, Proceedings of the Sixth International Conference on Thermal Analysis, Bayreuth, 1980, p.1.
- [81] J. Sestak, J. Thermal Anal. 16, 503 (1979).
- [82] S. Arrhenius, Z. Phys. Chem. 4, 226 (1889).
- [83] H.R. Oswald und A.Reller, Reactivity of Solids, 9th International Symposium, Cracow, 1980, p.33.
- [84] A. Reller und H.R. Oswald, Thermal Analysis, Proceedings of the Sixth International Conference on Thermal Analysis, Bayreuth, 1980, p.63.
- [85] H.R. Oswald, A.Reller und M. Maciejewski, Thermochim. Acta 72, 139 (1984).
- [86] A. Reller und H.R. Oswald, J. Thermal Anal. 29, 1013 (1984).
- [87] N.Z. Lyakhov, M. Maciejewski und A. Reller, J. Solid State Chem. 58, 398 (1985).
- [88] Powder Diffraction File, JDCPS International Centre for Diffraction Data, Swarthmore, 1980.
- [89] J.D.H. Donnay und H.M. Ondik, Eds., Crystal Data: Inorganic Compounds, Vol II, Third Edition, JCPDS & NSRDS, USA, 1973.
- [90] J.D.H. Donnay und H.M. Ondik, Eds., Crystal Data: Inorganic Compounds, Vol IV, Third Edition, JCPDS & NSRDS, Swarthmore, 1978.
- [91] D. Schwarzenbach, LATCON, System 1972, Version 1977, Université de Lausanne, 1977.
- [92] J.M. Steward, G.J. Kruger, H.L. Ammon, C. Dickinson und S.R. Hall, XRAY SYSTEM, Computer Science Center, University of Maryland, 1972.
- [93] K. Yvon, W. Jeitschko und E.Parthé, J. Appl. Cryst. 10, 73, (1977).
- [94] B.A. Frenz & Associates, Inc., College Station, Texas 77840 und ENRAF-NONIUS, Delft, 1982.
- [95] A.L. Patterson, Z. Krist. A 90, 517 (1935).
- [96] M.J. Buerger, Crystal-structure analysis, John Wiley & Sons, New York, 1967.
- [97] G.H. Stout and L.H. Jensen, X-Ray Structure Determination, Macmillan Publishing Co., Inc., New York, 1968.
- [98] C.K. Johnson, OR TEP: A Fortran Thermal-Ellipsoid Plot Program for Crystal Structure Illustration, Oak Ridge National Laboratory ORNL-5138 (Third Revision), 1976.

- [99] D.T. Cromer und J.T. Waber, International Tables for X-Ray Crystallography, Vol IV, The Kynoch Press, Birmingham, 1974.
- [100] H. Ondik und D. Smith, International Tables for X-Ray Crystallography, Vol III, The Kynoch Press, Birmingham, 1962.
- [101] M.J. Buerger und C.H. MacGillavry, Eds., International Tables for X-Ray Crystallography, Vol I, The Kynoch Press, Birmingham, 1965.
- [102] Cambridge Crystallographic Database, Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Cambridge, 1978.
- [103] P.G. Dittmar, R.E. Stobaugh und E.C. Watson, The Chemical Abstract Service Chemical Registry System, I. General Design, J. Chem. Inf. Comput. Sci. **16**/2, 111 (1976).
- [104] J. Cernak, J. Chomic, M. Dunaj und C. Klappenstein, Inorg. Chim. Acta **85**, 219 (1984).
- [105] G.B. Jameson, W. Bachmann und H.R. Oswald, Acta Cryst. A **37**, Suppl., C88 (1981).
- [106] W. Bachmann, Dissertation Univ. Zürich, 1980.
- [107] M. Rüegg und A. Ludi, Theoret. Chim. Acta (Berlin) **20**, 193 (1971).
- [108] M. Dunaj, J. Garaj, J. Chomic, V. Haluska und F. Valach, Proc. Conf. Coord. Chem. **6**, 45 (1976).
- [109] A.I.M. Rae und E.N. Maslen, Z. Krist. **123**, 391 (1966).
- [110] T. Miyoshi, T. Iwamoto und Y. Sasaki, Inorg. Chem. Acta **6**, 59 (1972).
- [111] L.N. Swink und M. Atoji, Acta Cryst. **13**, 639 (1960).
- [112] G.B. Jameson, R. Schneider, E. Dubler und H.R. Oswald, Acta Cryst. B **38**, 3016 (1982).
- [113] D.M. Washecheck, S.W. Peterson, A.H. Reis und J.M. Williams, Inorg. Chem. **15**/1, 74 (1976).
- [114] R.L. Maffly, P.L. Johnson und J.M. Williams, Acta Cryst. B **33**, 884 (1977).
- [115] B. Sollberger, A. Reller und H.R. Oswald, in Vorbereitung.
- [116] R.A. Mackenzie, Differential Thermal Analysis, Vol.I, Academic Press, London, 1970.
- [117] J.L. McNaughton und C. Mortimer, Differential Scanning Calorimetry, Perkin-Elmer Corp., Norwalk, 1975.
- [118] G. Lombardi, For Better Thermal Analysis, ICTA, Rom, 1977.

- [119] J. Sestak, V. Satava und W.W. Wendlandt, *Thermochim. Acta* 7, 333 (1973).
- [120] W.W. Wendlandt und L.W. Collins, *Thermal Analysis*, Dowden, Hutchinson & Ross, Inc., Stroudsburg, 1976.
- [121] K. Heide, *Dynamische thermische Analysemethoden*, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1979.
- [122] P. Hug, *Dissertation Univ. Zürich*, in Bearbeitung.
- [123] W. Benz, *Massenspektrometrie*, Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt, 1969.
- [124] M. Hesse, H. Meier und B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1979.
- [125] B. Topley und M.L. Smith, *J. Chem. Soc.* 321 (1935).

LEBENS LAUF

Als Bürger von Wynigen (BE) wurde ich, Benjamin Sollberger, am 27. Oktober 1951 in Bern geboren.

Nach Primar- und Sekundarschule in Bern, Unterseen und Interlaken und einem Jahr Progymnasium in Thun, besuchte ich von 1969 - 1972 das Gymnasium Interlaken, wo ich im Herbst 1972 mit der Matura Typus C (naturwissenschaftliche Richtung) abschloss. Das anschliessende Studium der Chemie an der Universität Zürich beendete ich im Frühjahr 1981 durch den Erwerb des Diploms der Philosophischen Fakultät II mit Hauptfach Anorganische Chemie und Kristallografie im Nebenfach.

Seit dem 1. April 1981 bin ich, anfänglich im Umfang einer halben, ab November 1981 einer vollen Assistentenstelle am Anorganisch-chemischen Institut der Universität Zürich tätig. In dieser Zeit entstand auch die vorliegende Dissertation unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. H.R. Oswald.

Während des Studiums besuchte ich Lehrveranstaltungen der folgenden Dozenten:

Frau Prof. V. Meyer und den Herren Professoren, Privatdozenten und Lehrbeauftragten E. Batschelet, G. Bayer, E. Brun, D.L. Cocke, C.D.K. Cook, A.S. Dreiding, E. Dubler, R. Eggli, C.H. Eugster, H. Fischer, K. Girgis, R. Grauer, J.R. Günter, M. Hauck, H. Heimgartner, W. Heinzelmann, J. Hertz, M. Hesse, L. Hoesch, H. Holzhey, E. Kaldis, H. Keller, W. Kläui, W. Kündig, H. Labhart, K. Lendi, K.de Lorenzo, W. Ludwig, W.M. Meier, H.R. Oswald, W. Petter, W.v. Philipsborn, A. Portmann, A. Reller, A. Salzer, H. Schmid, P.A. Stadler, M. Textor, B. Thueler, S. Vepřek, M. Viscontini, G. Wagnière, M. Waldmeier F. Waldner, H. Werner und A. Wyttenbach.

